



TITLE:

廃棄物の循環・廃棄過程における  
環境影響予測手法に関する研究 -  
粉体状廃棄物の溶出試験を中心と  
して( Dissertation\_全文)

AUTHOR(S):

水谷, 聡

---

CITATION:

水谷, 聡. 廃棄物の循環・廃棄過程における環境影響予測手法に関する研究 - 粉体状廃棄物の溶出試験を中心として. 京都大学, 2002, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2002-09-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r11034>

RIGHT:

新制

工

1252

廃棄物の循環・廃棄過程における環境影響予測手法に関する研究  
—粉体状廃棄物の溶出試験を中心として—

2002年

水谷 聡

廃棄物の循環・廃棄過程における環境影響予測手法に関する研究  
－粉体状廃棄物の溶出試験を中心として－

2002年

水谷 聡





## 目 次

第1章 序論	1
1-1 循環・廃棄過程における環境影響計測手法—本研究の背景と目的	1
1-2 本論文の構成	4
第2章 バッチ式溶出試験の操作因子と各国の溶出試験	6
2-1 はじめに	6
2-2 バッチ式溶出試験とその操作因子	8
2-2-1 前処理に関連する操作因子	8
2-2-2 抽出操作に関する操作因子	9
2-2-3 固液分離に関する操作因子	20
2-2-4 分析・評価に関する因子	21
2-2-5 操作因子と化学的因子の関係と相互影響	24
2-3 各国の公定溶出試験	26
2章に関連する原著論文と口頭発表リスト	32
2章の参考文献	32
第3章 溶出挙動のpH依存性とアベイラビリティ試験	36
3-1 はじめに	36
3-2 アベイラビリティ試験とpH依存性試験	36
3-2-1 アベイラビリティ試験	36
3-2-2 pH依存性試験	40
3-3 pHに支配された溶出挙動を把握する溶出試験	42
3-3-1 実験試料	42
3-3-2 溶出試験方法	42
3-3-3 分析装置	43
3-4 結果と考察	44
3-4-1 環告13号法	44
3-4-2 pH依存性試験と環告13号法	44
3-4-3 アベイラビリティ試験と溶出ポテンシャル	45
3-4-4 金属含有量と溶出ポテンシャル	51
3-4-5 環告13号法の有害/非有害の判定とアベイラビリティ試験の溶出ポテンシャル	54
3-5 本章の結論	55
3章に関連する原著論文と口頭発表リスト	56
3章の参考文献	56

第4章 アルカリ条件下における焼却飛灰からの金属の溶出挙動	58
4-1 はじめに	58
4-2 実験	58
4-2-1 実験試料	58
4-2-2 実験方法	58
4-2-3 分析装置	59
4-3 結果と考察	60
4-3-1 酸性溶媒に接触した飛灰からの溶出挙動	60
4-3-2 アルカリ性溶媒に接触した飛灰からの溶出挙動	63
4-3-3 L/Sの変化と溶出量	64
4-3-4 アベイラビリティ試験の問題点	66
4-4 本章の結論	67
4章に関連する原著論文と口頭発表リスト	68
4章の参考文献	68
第5章 空気中の二酸化炭素の溶出挙動への影響	69
5-1 はじめに	69
5-2 空気中のCO <sub>2</sub> の溶出挙動への影響を見るための実験	70
5-2-1 実験試料	70
5-2-2 実験方法	70
5-2-3 実験機器	72
5-3 結果と考察	73
5-3-1 pHの低下を支配する因子	74
5-3-2 カラム溶出液のpHと金属の溶出濃度	76
5-4 本章の結論	80
5章に関連する口頭発表リスト	81
5章の参考文献	81
第6章 都市ごみ焼却飛灰へのPbの吸着現象について	83
6-1 はじめに	83
6-2 実験	84
6-2-1 実験試料	84
6-2-2 実験方法	84
6-2-3 分析装置	86
6-3 結果と考察	86
6-3-1 経時的に見た吸着量	86
6-3-2 飛灰の吸着現象と吸着容量	88

6-3-3	飛灰の金属含有量と吸着量	92
6-3-4	飛灰の酸緩衝容量とバッチ式溶出試験における吸着現象について	93
6-4	本章の結論	94
	6章に関連する口頭発表リスト	95
	6章の参考文献	95
第7章 都市ごみ焼却飛灰の薬剤処理物の溶出挙動		96
7-1	はじめに	96
7-2	薬剤処理物の溶出試験による特性化	97
7-2-1	実験試料	97
7-2-2	試験方法	99
7-2-3	分析装置	101
7-3	結果と考察	102
7-3-1	環告13号法での溶出濃度	102
7-3-2	金属のアベイラビリティ	102
7-3-3	金属のpHに依存した溶出量	103
7-3-4	開放系・密閉系での溶出液のpH変化と金属の溶出量	105
7-3-5	溶出液のpHとpe	107
7-3-6	開放系と密閉系での溶出液の酸化還元ポテンシャル	108
7-3-7	物質の有効拡散係数と屈曲率	109
7-4	本章の結論	110
	7章に関連する原著論文と口頭発表リスト	111
	7章の参考文献	111
第8章 廃棄物の酸中和容量(ANC)とANCを考慮した2段階バッチ試験		113
8-1	はじめに一特性化試験と規制試験	113
8-2	規制試験とpH変動を考慮した溶出試験	115
8-2-1	規制試験で把握すべき溶出挙動	115
8-2-2	廃棄物のpH低下を考慮した溶出挙動を把握する試験の枠組み	117
8-3	廃棄物のANCとANCを考慮した2段階バッチ試験	118
8-3-1	実験試料	118
8-3-2	実験方法	119
8-4	結果と考察	121
8-4-1	廃棄物のANC	121
8-4-2	ANCを考慮した場合のpH変動範囲と溶出挙動	122
8-5	本章の結論	127

8章に関連する原著論文と口頭発表リスト	128
8章の参考文献	128
 第9章 廃棄物からの発生ガスを把握するための試験方法	
ー都市ごみ焼却飛灰からの水素ガス発生を例としてー	129
9-1 はじめに	129
9-2 背景ー都市ごみ焼却残渣からの水素ガス発生に伴う爆発事故ー	129
9-3 焼却飛灰からのガス発生を調べる実験	130
9-3-1 研究の目的	130
9-3-2 試料	131
9-3-3 実験方法	131
9-3-4 分析装置	133
9-4 結果と考察	133
9-4-1 蒸留水との接触時の発生ガスの定性と定量および接触方法	133
9-4-2 接触する液性の影響と飛灰の水素発生ポテンシャル	134
9-4-3 L/Sとガス発生量および発生速度	136
9-4-4 試料粒径とガス発生量の比較	136
9-4-5 飛灰のAl含有量	137
9-4-6 飛灰の酸化還元特性	138
9-5 本章の結論	141
9章に関連する原著論文と口頭発表リスト	142
9章の参考文献	142
 第10章 結論および今後の課題	143
 謝辞	148
付録	149



第1章 序論

1-1 循環・廃棄過程における環境影響計測手法—本研究の背景と目的

本研究では、循環・廃棄過程における環境影響計測手法について検討する。われわれの社会が循環型社会を指向したとき、リサイクルを行う工程や、適正処理、最終処分の工程での環境影響を考慮し、循環・廃棄過程での環境影響を小さくすることが求められる。循環・廃棄過程は、製品の製造過程や使用過程と異なり、さまざまな化学物質が混合されるという特徴がある。また最終処分された場合には、環境中に放置されるために種々の自然環境にさらされ、性状変化を伴ううえに、管理下に置かれなくなることが考えられる。

図1-1は、循環・廃棄過程において考慮すべきリスクをまとめたものである。循環・廃棄過程におけるリスクには局所的で短時間に高濃度の有害物質が発生し、作業者に大きな影響を与えるものと、それほど高濃度でなくとも有害物質が長時間にわたり発生して、広範囲の環境汚染を招くものを両極端として、さまざまなものが想定される。

- 労働リスク：1. 循環・廃棄過程における作業者の労働安全に関するもの  
環境リスク：2. 循環・廃棄過程における環境汚染に関連するもの

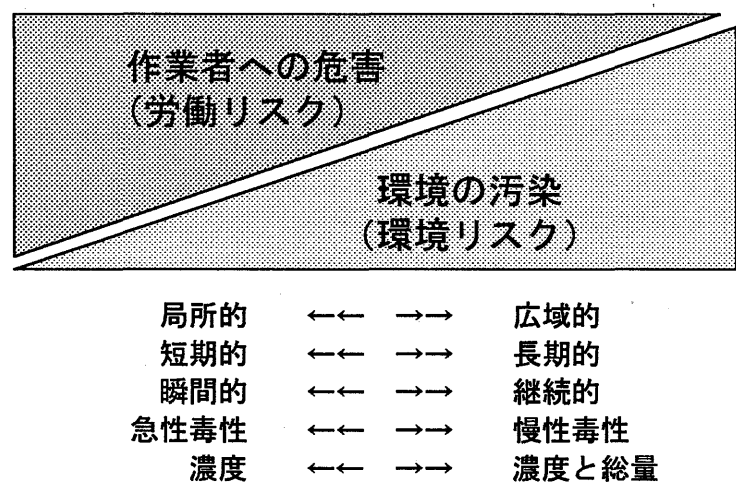


図1-1 循環・廃棄過程におけるさまざまなリスク

前者は、例えば、廃棄物の回収・運搬の過程で爆発が起きたり、有害ガスの発生による事故を引き起こすものである。実際、廃棄物の焼却工場では、焼却灰から発生した水素によって爆発事故が起きたり、焼却飛灰の安定化処理工程で硫化水素が発生して作業者が亡くなるという事故が起きている。また廃棄物の回収・収集段階でのバッカー車の発火事故なども頻繁に起こっており、このような循環・廃棄過程の作業者の労災事故への問題点は数多い。これらの多くは、循環・廃棄過程の各種工程において化学的な反応が起こり、新しい物質が生成されているものである。焼却処理により、ダイオキシン類が発生するといったものは、その最たる例であるが、それ以外にも、焼却灰の安定化処理のために薬剤を添加する場合に、硫化水素が発生する例、生ごみのコンポスト処理の過程で、アンモニア、メチルメルカプタンなどの悪臭を有するガスが発生する例、破碎

処理により有害物質を含んだ粉じんが発生する例、プラスチックの加熱溶解、成型過程での有害化学物質の生成などが考えられる。

一方後者は、廃棄物中に含まれている有害物質が、他の物質との混合により、或いは、埋立地環境の条件により、環境中を汚染するもので、埋立処理後に酸性雨との接触により、重金属類に代表される有害物質が溶出して地下水や土壌を汚染する例などが挙げられる。しかしこの現象についても、最終処分工程の存在を考えずに議論することは出来ない。最終処分場で有機物が分解された結果として有機酸が生成し、それが金属類の溶出を促進する例や、最終処分場に界面活性剤が混入するとダイオキシン類などの溶出が促進される例などが考えられる。

これらの危険性を事前に把握することのできる環境影響計測手法、試験方法を開発することは重要である。図1-2は、循環・廃棄過程において想定される危険性とそれを予測するための試験法をまとめたものである。

廃棄物処理時の環境影響を捉える上でのもう一つの視点として、考慮すべきタイムスケールの違いを挙げることができる。最終処分後の環境影響を考える場合には、埋立直後の非常に短期的な問題から、最大では数百年を考慮する必要がある、短期的な環境影響を考慮すべきものと長期的な環境影響を考慮すべきものとに分けられる。例えば、短期的に問題となるのは労働環境リスクとしてはガスの発生による急性毒性や酸欠状態などが挙げられ、環境リスクとしては、有害物質の溶出（特に溶出濃度）などが挙げられる。一方、長期的に問題となるのは、労働環境リスクとしては慢性毒性を引き起こすケースであり、環境リスクとしては、同じ有害化学物質であっても、どちらかと言えば溶出濃度よりも溶出総量が問題となる。これらを単一の試験で評価することは非常に困難であり、恐らく短期的挙動を把握する試験と長期的挙動を把握する試験とでは、異なった枠組みを考える必要があろう。

このような危険性を評価するための試験方法として、やや種類は異なるが危険物のための試験方法がある。これは、法律において危険物を特定するために用いられている試験方法で、衝撃に対する敏感性、酸化力の潜在的な危険性、火災による着火の危険性、引火の危険性、空気中での発火の危険性、水と接触して発火し、または可燃性ガスを発生する危険性、爆発の危険性、加熱分解の激しさ、などを測定するための方法である。具体的には、落球式打撃感度試験、燃焼試験、着火試験、引火点測定試験、熱分析試験、圧力容器試験などが採用されている<sup>1)</sup>。

しかしながら廃棄物においては、同じような反応性等を定量的に評価するための試験方法がまだ確立されていない。廃棄物にかかる既存の試験方法としては、溶出試験、含有量試験等が挙げられるが、特に溶出試験は、各国でさまざまな方法が提案されているにもかかわらず、いずれも一長一短で確立された方法はない。これは、上述したような、廃棄物自身が非常に多様である点、さまざまな条件下に置かれ、接触物等も多岐にわたる点、考慮すべきタイムスケール等も非常に多岐にわたり、どこにターゲットを絞るべきかを確定するのが難しい点など、廃棄物の適正管理の困難さに由来しているものと考えられる。一例として廃棄物の試験に求められる相反する因子について、表1-1にまとめる。

このような背景を踏まえ、本研究では、循環・廃棄過程における環境影響を予測し把握するための試験法を確立することを目的とする。まず廃棄物の最終処分後の性状変化を含めた溶出挙動を把握するための溶出試験の試験条件を検討し、適切な溶出試験法のあり方について明確にする。さらに、大気系への環境負荷を予測する手法として、廃棄物からのガスの発生現象を把握するた

めの試験法のあり方を検討し、適切な試験法を提案することとする。

リサイクル

工程	想定される危険	対象	試験方法
収集運搬	振動、加熱	高圧、熱	高圧化試験、振動試験
破碎	爆発		爆発性/引火性試験、揮発性試験
	有害物生成	化学物質	破碎・燃焼試験
	有害物質揮散	重金属	破碎・溶出試験
成型	有害物生成	化学物質	燃焼試験、反応性試験
	有害物質揮散	重金属	

中間処理

工程	想定される危険	対象	試験方法
収集運搬	爆発	高圧、熱	高圧化試験、振動試験、反応性試験
破碎	爆発		爆発性/引火性試験、揮発性試験
焼却	有害物生成	化学物質	燃焼試験
	有害物質揮散	重金属	
	爆発		
安定化	有害物生成、爆発		反応性試験

最終処分

処分方法	想定される危険	対象	試験方法
陸上埋立	溶出	重金属、可溶性塩類、有機物質	溶出試験
	化学反応	熱、ガス、化学物質	反応性試験
海面埋立	溶出	重金属、可溶性塩類、有機物質	溶出試験
	化学反応	熱、ガス、化学物質	反応性試験
海洋投入	溶出？	重金属、可溶性塩類、有機物質	含有量試験

図 1－2 循環・廃棄過程の環境影響計測手法

表 1－1 循環・廃棄過程の環境影響計測手法に求められる相反する様々な因子

特性化試験	← →	現場での試験，規制試験
極端／最悪の状況を想定	← →	実環境の再現
長時間要する試験	← →	短時間での試験
複雑な装置，機器の使用	← →	簡易な装置，機器の使用
瞬間的な濃度，量の把握	← →	総量の把握
特性化の為の試験	← →	規制の為の試験

## 1-2 本論文の構成

本論文の構成について、図1-3に示す。各章の内容は以下の通りである。

第1章では、循環・廃棄過程における環境影響計測手法について概観して本研究の背景と目的を述べた後、この論文の全体構成を示す。

第2章では、溶出試験に関する既存の論文を中心に整理し、粉体状の廃棄物に対するバッチ式溶出試験の操作因子について、溶出試験結果に影響を及ぼす化学因子の影響を考慮しながらまとめる。また、各国で公定法として採用されている溶出試験法についても解説し、各国の判定基準値に関しても併せて整理する。

第3章では、バッチ式溶出試験で得られる溶出濃度が最終的な溶出液のpHに支配されていることを示すために、pH依存性試験を行い、pHに支配された溶出現象についてまとめる。また、最大溶出可能量を示すと言われるアベイラビリティ試験を併せて行い、pH変動時の溶出挙動と最大溶出可能量の考え方について述べる。

第4章では、第3章でのpH依存性試験とアベイラビリティ試験の結果、アルカリ条件下でPbが高濃度に溶出する例が見られたことを踏まえ、アルカリ条件下でのPbの溶出挙動に重点をおいて溶出挙動を調べる。また、酸性条件下、アルカリ条件下でのPbの溶出量を比較検討する。

第5章では、アルカリ性を示す水溶液に対し、空気中の二酸化炭素が果たす中和作用について検討する。また二酸化炭素の影響を把握するためのカラム試験を行い、溶出液のpH変化と重金属類の溶出挙動について検討する。

第6章では、5章のカラム試験において、Pbの焼却灰への吸着現象が強く示唆されたことを踏まえ、バッチ式溶出試験を用いたPbの吸着実験を行い、都市ごみ焼却残渣にPbが吸着している事実を示して、Pbの吸着現象について、定性的、定量的に議論する。

第7章では、都市ごみ焼却飛灰の薬剤処理物を対象として、重金属の溶出挙動を調べ、その安定化効果を把握する。特に3章から6章で検討した種々の現象を整理しながら、わが国で一般的に採用されている薬剤処理物の溶出挙動を比較することにより、薬剤処理物の溶出挙動による特性化を行い、評価手法に関して検討する。

第8章では、3章から7章までの研究で得られた廃棄物の特性化のための試験方法と溶出挙動を把握した上で、規制試験として有効かつ簡易な溶出試験法の可能性を模索する。特に前章までの議論で、pHが重要な因子であることがわかったことを踏まえ、廃棄物の長期的なpH変化を決定する酸中和容量（ANC）に着目し、酸中和容量を考慮した溶出試験のあり方について検討する。特に、炭酸水溶液を用いた2段階バッチ試験を提案して、酸中和容量とpH変動を関連づけ、実環境中でのpH変化と金属の溶出挙動を把握することを試みる。

第9章では、3章から8章で扱った溶出試験とは異なり、循環・廃棄過程における有害性予測試験として、廃棄物からの有害ガス発生現象に着目した検討を行う。ここでは都市ごみ焼却飛灰からの水素ガス発生現象について、定性的、定量的に議論した上で適切な予測試験のあり方について議論する。

第10章では、以上の議論を踏まえて全体のまとめを行い、併せて今後の課題を述べる。



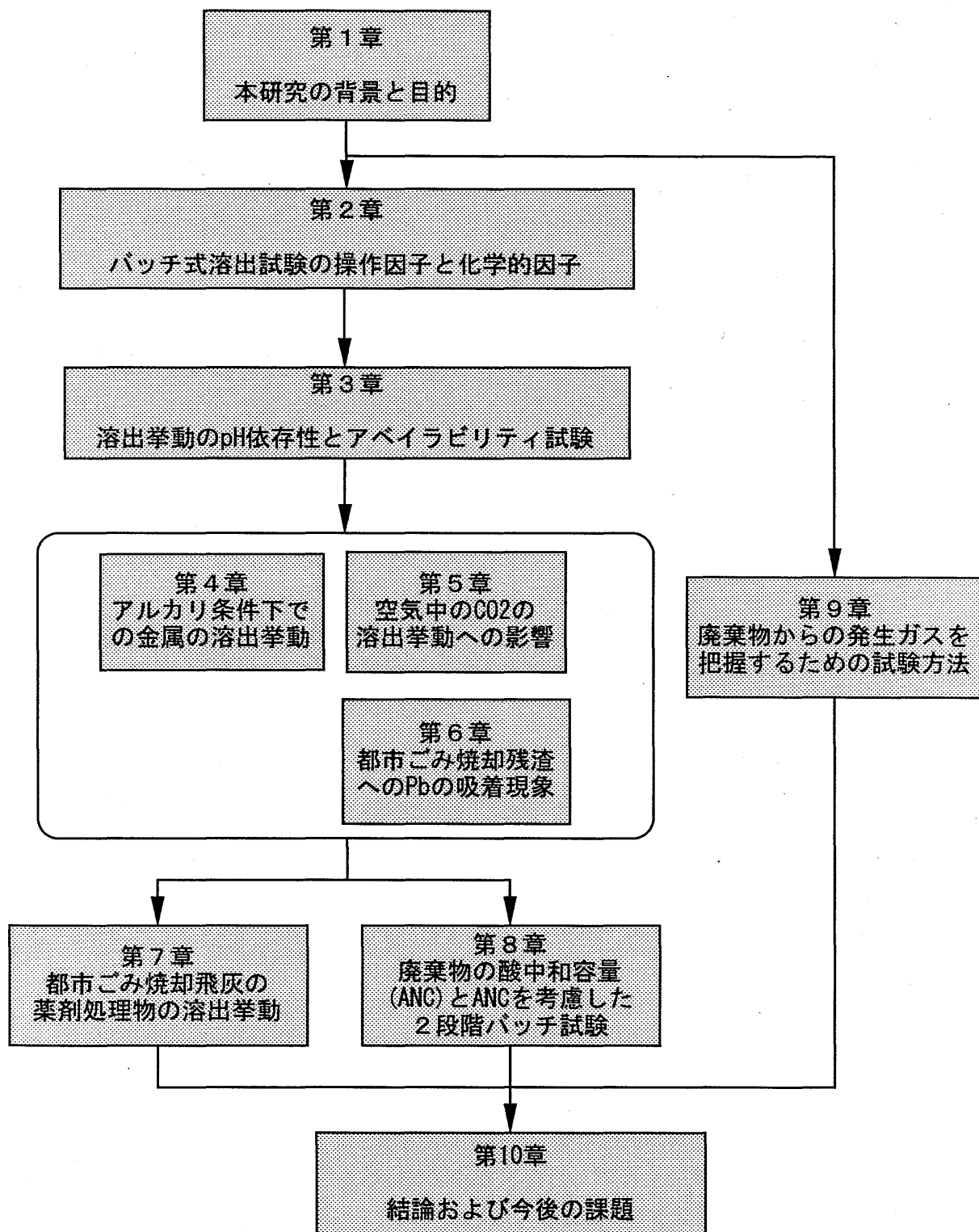


図1-3 本論文の構成

## 第2章 バッチ式溶出試験の操作因子と各国の溶出試験

### 2-1 はじめに

本章では、循環・廃棄過程の環境影響を評価する試験方法のうち、代表的なもののひとつである溶出試験に着目し、溶出試験に関するさまざまな情報をまとめた。重金属を含有する固形廃棄物を管理する上では、重金属の含有量とならんで、水環境に触れた際に水相に移行する量が重要であり、この水相への移行のことを「溶出」、移行量を「溶出量」と呼ぶならわしである<sup>1)</sup>。また、その溶出量を把握するための試験法が、溶出試験である。

溶出試験は、バッチ式溶出試験とカラム式溶出試験に大きく分けることが出来る。カラム式溶出試験は、カラムに充填した試料（固形廃棄物）に連続通水し、溶出液を分析する方法である。一方バッチ式溶出試験は、試料を一定量の溶媒と容器内で接触させ、振とう等により固液接触させた後に、溶出液を分析する方法である。

さらには廃棄物の形状により、粉体を対象とするのか成型体を対象とするのか、また廃棄物と溶媒の接触方法によっても、区別することが出来る。溶出試験を特徴づける因子と選択肢について、表2-1に示す。

表2-1 溶出試験を大きく分類する因子と選択肢の一例

溶出試験における因子	選択肢
溶媒の供給方法	バッチ式 ↔ カラム式
試料の形状	粉体試料 ↔ 成型試料
固液接触方法	振とう式 ↔ 静置式

溶出試験は、一般的には廃棄物の埋立処分や有効利用後の環境影響を把握するために用いられることが多いが、それ以外にもさまざまな用途に用いられる。具体的な利用方法としては、

- ◆ 廃棄物の有害性の予測
- ◆ 廃棄物の処理効果の評価
- ◆ 有害廃棄物の判定
- ◆ 土壌の汚染レベルの把握

などが挙げられる。

van der Slootらは「環境への長期的な影響を把握するためには、廃棄物の特徴、埋立地の状況、主な有害物質の化学的特性までを考慮したさまざまな溶出試験を柔軟に使い分けることが必要である。」と指摘し、さまざまな溶出試験とその利用目的を表2-2のようにまとめている<sup>2)</sup>。

このように溶出試験は多岐にわたるが、この中でも本論文では、粉末状廃棄物に対する振とう式のバッチ式溶出試験について検討することとする。

粉末状廃棄物に対する振とう式のバッチ式溶出試験に限っても、その操作因子が非常に多岐にわたっており、その手法は非常に多様である。そこで本章では、まずはじめに、溶出試験の操作因子を抽出し、各因子における選択肢を整理して提示した。また各因子が溶出結果に与える化学的影響についても考慮した。

表 2-2 把握すべき特徴とそれに応じた溶出試験<sup>2)</sup>

把握すべき特徴・目的	試験方法の例
長期的な溶出ポテンシャル	EP, TCLP, Availability test
経時的な溶出量	カラム試験, タンク溶出試験
pHと溶出量の関係	pHを固定した試験
細孔中の水の組成の評価	低いL/Sの抽出, カラム試験の初期溶出
還元雰囲気下での溶出	N <sub>2</sub> で曝気した密閉容器での溶出試験
汚染物質の化学種の同定	逐次抽出法, 特別の分析技術
錯体化容量と溶出量の関係	錯体源の濃度を変えたバッチ試験
特別の条件下での溶出量	海水, 表流水, 都市ごみ混合埋立

EP: Extraction Procedure

TCLP: Toxic Characterization Leaching Procedure

つづいて溶出試験の操作因子の中でも、溶出結果に最も大きな影響を及ぼすと思われる因子である抽出溶媒とその結果としての溶出液の化学的特性について、化学指標と化学的理論を含めて整理した。この段階では、結果として得られる溶出濃度が化学的にどの程度変動するのかを提示し、各操作因子の影響を定量的に議論するよう、試みた。またその時の化学的特性は、埋立地環境において、実際にどの程度の値を示すのかについても、可能な範囲で提示、比較した。

また、各国で公定法として採用されている溶出試験に着目すると、廃棄物行政は各国ごとに廃棄物の定義、分類、処理処分方法等が大きく異なっており、それに伴って溶出試験方法も数多くのものが提案され、利用されている。そこで、現在わが国および欧米諸国で採用されている公定溶出試験について、その基本となる考え方も含めて解説すると共に、各国の廃棄物管理のための基準値をまとめた。

## 2-2 バッチ式溶出試験とその操作因子

有害物質を含む固体と液体を混合し、固相から液相への有害物質の移行量を予測するために用いられるのが溶出試験である。溶出試験の定義はさまざまであるが、「廃棄物、リサイクル物、土壌などの固体成分を溶媒と接触させ、実験室で加速抽出して固相から液相への移動量を把握することにより、種々の環境負荷を予測するためのツール」と考えることが出来る。

一般的な溶出試験の流れについて、図2-1に示す。バッチ式溶出試験に限定した場合、結果に影響を与える試験操作因子として、試料粒径、溶媒の種類、L/S、固液接触方法、抽出時間、操作温度、固液分離方法などが挙げられる。以下に、各因子の定義と溶出試験としてのその選択肢を述べる。また、各因子が溶出試験において意味するところと、結果に与える影響をまとめる。

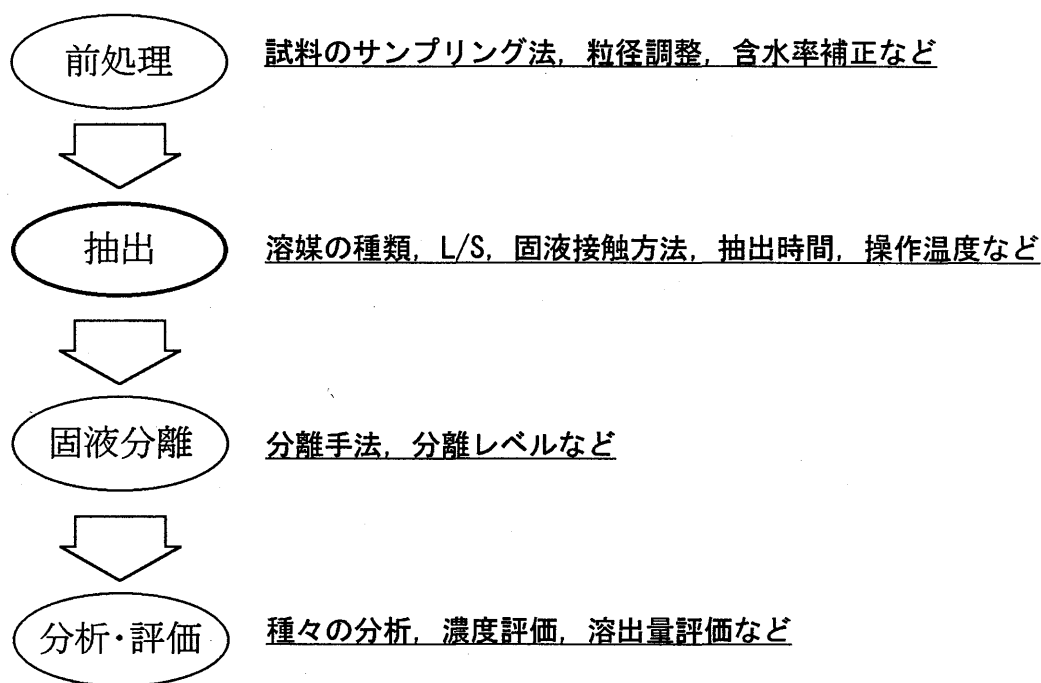


図2-1 一般的な溶出試験の流れ

### 2-2-1 前処理に関連する操作因子

#### 試料のサンプリング

廃棄物を溶出試験はじめ、性状を把握するための試験に供する場合、試料の代表性を損なわないようにサンプリングすることが何よりも重要である。溶出試験においては、試験時の試料量はその一つの因子であり、試料の代表性を考えれば、実験時の試料量は極力大きく取ることが好ましいと考えられる。具体的には、環告13号法では50g以上、TCLP、DIN38414 S4では100g以上、AFNOR X31-210では150g以上、等の値が決められている。しかし一方で、振とう容器、振とう機、その他の操作因子の制限を受けるため、規定されていなくとも、自ずと上限は存在する。後述するL/Sにより決まる溶媒の量とも関わってくるが、実験室内での試験を考えると、具体的には溶媒量として1～2L程度が上限になると考えられる。

サンプリングについては、特に都市ごみ焼却主灰 (Bottom Ash) やシュレッターダストなど組



成にかなりばらつきのある廃棄物については特に注意が必要であり、代表性を有しない試料に対して試験を行っているのであれば適切な評価が出来ないことになる。ただし、このサンプリングについては、廃棄物を取り扱う試験ではどの試験でも重要なことであり、特に溶出試験において重要というわけではないため、本論文ではこれ以上議論はしない。

### 試料粒径

ここで言う試料粒径とは、サンプリングした試料を実際に抽出操作を行うに当たって、調整する場合の試料の粒径である。試料の粒径を細かくすることは、溶出にかかる時間を短縮する効果や、試験の再現性を高める効果などがあるとされている<sup>3)</sup>。特に、成型体状の試料にバッチ式の溶出試験を行おうと思えば、容器の大きさ、適切な混合や攪拌、抽出の観点からは、試料を細かくすることが不可欠である。しかし一方で、汚染物質の物理的な封じ込めを目的に固化されたセメント固化物などを再び粉砕することは固化効果を評価できないために好ましくないと言える。したがって溶出試験での試料粒径を考える場合には、粉体状の試料と成型体状の廃棄物とを区別して考え、また粒径調整の意味を明確にすることが重要である。

また試料を細かく粉砕することは、内部に取り込まれている物質が外部の水相へ物理的に移行しやすい状態になるため、安全側の評価につながると言われたこともあった。しかしながら、粒径を小さくすることは、汚染物質自身の移動性に大きな影響を与えると同時に、Caなど主要成分の溶出性にも大きな影響を及ぼして溶出液の化学的環境を支配する<sup>4)</sup>ことから、必ずしも有害物質の溶出の促進にはつながらず、むしろ過小評価することがあることも報告されている<sup>4,5)</sup>。

もう一つ、粒径の異なる粒子からなる廃棄物で、そこに含有されている物質濃度にも粒径分布があるような試料を扱う場合には、試料粒径の調整にあたっては試料の代表性を損なわないように注意する必要がある。これについては、3章の中で詳細に検討する。

### 2-2-2 抽出操作に関する操作因子

溶出試験は、長時間を要する廃棄物からの液相への有害物質の移動量を、促進して抽出することで短時間で把握する試験である。したがって、抽出操作が最も重要であり、またその条件の設定次第で、得られる結果も大きく異なることになる。ここでは、抽出操作に関する操作因子として、溶媒の種類、溶媒のpHおよび酸度、L/S、固液接触方法、固液接触時間（抽出時間）、抽出温度を取り上げる。

### 溶媒の種類

溶出試験は、有害成分の廃棄物からの液相への移動量や移動濃度を把握するための試験であるので、用いる抽出溶媒は最も影響の大きい因子である。そのため、各国の公定溶出試験法や、研究用に用いられる溶出試験においても、実に多種多様な溶媒が提案されている。ここではまず溶媒の種類について整理し、さらに、溶出挙動に影響の大きいpHと酸度についてまとめる。

まず第一に考えられる溶媒として、蒸留水が挙げられる。蒸留水は、 $H_2O$ 以外の化学成分を含まないので、廃棄物と特別な化学反応を起こさないという特徴があり、溶出した成分を正確に反映することから、廃棄物の性状を正確に表すと考えることが出来る。

一方で、酸やアルカリに対する緩衝能力が全くないことから、わずかなサンプリングのばらつ

きなどによってもpHが大きく異なり、結果としての溶出濃度が異なる可能性がある。したがって、再現性については、注意する必要がある。

また、廃棄物の長期的な安定性や溶出挙動を考えた場合、蒸留水で振とうした時の廃棄物本来のpHが長期に渡って維持されるのか、ということも検討すべき課題である。特にアルカリ成分を含有する廃棄物の場合、蒸留水を用いた試験の最終pHはアルカリ性を示すことになるが、アルカリ性の水溶液中では多くの重金属類が不溶性の水酸化物を作るので溶解濃度が低くなる。しかし実環境中で接触する溶液は酸性雨をはじめ酸性のものが多く、廃棄物の含有するアルカリ成分は長期的に見れば中和されたり流出するために、廃棄物自身のpHが酸性側に变化していく可能性がある<sup>6)</sup>。したがって蒸留水を用いた試験は、特にアルカリ性の廃棄物に対して、長期的には危険側の評価につながるのではないかという指摘がなされている。さらには、実環境中で蒸留水と廃棄物が接触することは現実にはあり得ないことから非現実的な溶媒であるということも出来る。

これに対して、最終処分後の廃棄物が実環境で接触する溶液は大半が酸性のものであること、及び多くの金属類が酸性側で高濃度に溶解することから、環境中での挙動を安全側で把握するために酸性溶媒を用いる、という考え方は理解しやすい。実際に、CO<sub>2</sub>の飽和した雨のpHは5.6を示し<sup>7)</sup>、わが国の降雨のpHは4.5～5.2と報告されている<sup>8)</sup>。また活発に分解している衛生埋立地の浸出液のpHは4.0～4.5に達することがあることが報告されている<sup>9)</sup>。

しかしながら、溶出試験に酸性溶媒を用いる場合は、酸の種類と濃度をどのように設定するかが問題となる。溶出試験に用いられる酸としては、塩酸、硝酸、有機酸（酢酸、クエン酸など）、炭酸、硫酸等が考えられるが、いずれも一長一短があり、溶出試験の溶媒としてどれが好ましいのかについての統一された見解は出されていない。そこで、まず各酸のそれぞれの化学的な特徴を概観する。

塩酸と硝酸は共に無機の強酸であり、よく似た特徴を有している。貴田は溶出試験時にpHを調整するに当たり、硝酸、塩酸、硫酸、酢酸を用いた予備試験を行い、沈殿を生じない、pHがすべての範囲にわたって変動する等の特性から塩酸か硝酸が好ましいと述べている<sup>10)</sup>。また金子らもpHを固定した溶出試験でpHの影響を調べるために同じ4種類の酸を用いた実験を行い、Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Znの6種類の金属では硝酸と塩酸とでは溶出量にはほとんど差がなかったと報告している<sup>11)</sup>。このように硝酸と塩酸では大きな差異は無いと考えられるが、両者の化学的特性を考えると、以下の3点で硝酸の方が好ましいと言える。

1. 有害とされる金属類の内、不溶性の硝酸塩は存在せず、硝酸溶媒中では溶解度が溶出濃度を大きく支配するケースはほとんど考えられないのに対して、鉛や銅の塩化物には不溶性のものがある。
2. わが国の大気汚染の現状をみたとき、問題となっているのはNO<sub>x</sub>であり、酸性雨は硝酸性のものとなる可能性が強い。実埋立地で想定しうる接触溶媒として酸性雨が主要なものであることを考えると硝酸を溶媒とするのは実環境中を想定したものと言える。
3. 塩化物イオンが配位子となって金属類の溶解度を増加させるケースも存在する。例えば、Cdは塩化物イオンを配位子としてCdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>などの形でアルカリ条件下で溶解するため、本来のpH以上の溶出を見せることになる。

しかし塩酸と硝酸の使い分けに関しては、むしろ溶出試験の対象物質として何を考えるか、と言う問題を重視するべきであるとも言える。例えば、近年最終処分場からの無機塩類の溶出が問

題となることが多い<sup>12,13)</sup> が、実際に問題となっているのは陽イオンとしてはCa, Na等のアルカリイオン、陰イオンとしては塩化物イオンである。またKossonらは廃棄物の固化物からのNaおよびClの溶出は固化物の物理的な強度を弱めると指摘している<sup>14)</sup>。このようなことから廃棄物からの塩化物イオンの溶出挙動を把握することは重要であり、そのためには、硝酸を用いることになる。一方、硝酸イオンや亜硝酸イオンの挙動に着目する場合には、塩酸を用いる必要がある。

有機酸を溶媒とした溶出試験法としては酢酸を用いた米国のTCLP、クエン酸を用いた米国カリフォルニア州のWET試験等があり、米国の研究者を中心にこれらの酸を用いた実験報告例も多い<sup>15-18)</sup>。TCLPで用いられる酢酸溶液の場合、飛灰を対象にした溶出試験では、抽出溶媒中の酢酸と飛灰中のNaによって酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液となり、緩衝効果を示す<sup>10)</sup>。したがって試料の変動に対するpHの変化が小さく、pHに左右されることの多い金属の溶出濃度を把握する場合には試験の再現性も良くなると考えられる。また弱酸であるからpHと比較して酸度が強いという特徴があり、このpHと酸度については、次節でさらに検討する。

有機酸を溶媒とする場合にもう一つ考慮すべき因子が、溶媒の錯体化容量である。錯体化とは金属イオンを中心としてその周囲に陰イオンや中性分子が配位結合によって結合し、錯イオンを生成することである。有機、無機双方の多くの配位子は金属を錯体化し、廃棄物中から有害金属を溶出させることがあるが、特に酢酸イオン $\text{CH}_3\text{COO}^-$ は、その錯体生成能から鉛をはじめとする多くの金属からの溶出を著しく促進し、pHの差以上に金属類の溶出率を高めることが報告されている<sup>19-21)</sup>。米国では産業廃棄物を生ごみとともに埋立処分することがあるため、廃棄物処分場において有機酸が生成することが予測され、それをワーストケースと想定して酢酸がTCLPの溶出溶媒となった経緯がある<sup>15)</sup>。したがって、わが国のように生ごみとの混合埋立がほとんど考えられない状況では実際の廃棄物が有機酸と接触する可能性は非常に低く、危険性を過大評価する可能性があるが、その一方で、最大溶出可能性を把握するなど最大値を把握するための試験法として採用すべきであるとの見解もある<sup>22,23)</sup>。

炭酸は、空気中に存在するため、振とう方法などの試験方法と併せて議論する必要がある。弱酸であるから、pH緩衝作用を示す、pHと比較して酸度が強いなどの一方で、開放系で実験すると大気中に揮散したり、反対に大気中より吸収される、という特徴がある。スイスの公定試験法であるTVAは環境中での空気との接触を意識して、試験期間を通じて $\text{CO}_2$ を吹き込む方式をとっている。これは空気中の $\text{CO}_2$ との接触による金属の炭酸塩化による不溶化を意識したもので、非常に現実的な溶媒であると言える反面、埋立後の環境によっては必ずしも空気と常時接触しているわけではなく、炭酸塩の影響により、他の試験と比べて低い溶出濃度を示す場合もあるとされている<sup>2)</sup>。

硫酸は不溶性の $\text{PbSO}_4$ を生じるため鉛の溶出量を低く見積もる可能性がある。また、特に乾式の排ガス処理を行った焼却飛灰中には非常に高濃度にCaが含まれているため $\text{CaSO}_4$ の沈殿が生じ、多くの有害元素が共沈を起こす可能性がある。この場合には、溶出量を適切に予測することができず、特に焼却飛灰を対象とした溶出試験には適していないと考えられる。

つづいて各酸による陰イオンと主な重金属イオンの塩の溶解度を表2-3に示す。

表 2 - 3 各酸と重金属類の塩の溶解度 <sup>24, 25)</sup>

	Cd	Pb	Cu	Zn	Ca
塩酸	CdCl <sub>2</sub> : 111g/100g (18°C)	PbCl <sub>2</sub> : 10.8g/L (25°C)	CuCl: 0.11g/L (25°C) CuCl <sub>2</sub> : 76g/100g (25°C)	ZnCl <sub>2</sub> : 420g/100g (25°C)	CaCl <sub>2</sub> : 75g/100g (20°C)
硝酸	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : 64.3g/100g (30°C)	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : 56.5g/100g (20°C)	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : 60g/100g	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : 63.4g/100g (30°C)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : 130g/100g (20°C)
炭酸	難溶	PbCO <sub>3</sub> : 0.00011g/100g (20°C)	CuCO <sub>3</sub> : 0.03 g/100g (CO <sub>2</sub> :1atm)	ZnCO <sub>3</sub> : 0.001g/100g (25°C)	CaCO <sub>3</sub> : (六)1.4mg/L (25°C) (斜)1.5mg/L (25°C)
酢酸	—	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> : 50g/100g (25°C)	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> : 23g/L	—	—
硫酸	CdSO <sub>4</sub> : 76.2g/100g (18°C)	PbSO <sub>4</sub> : 40mg/L (15°C)	CuSO <sub>4</sub> : 23.1g/100g (25°C)	ZnSO <sub>4</sub> : 52.7g/100g (18°C)	CaSO <sub>4</sub> : 0.298g/100g (20°C)

炭酸、硫酸では、重金属との塩による溶解度により、溶出試験で問題となるような判定基準レベルでの影響が出る可能性がある。

以上、主な酸の特徴をまとめたが、酸性溶媒の種類の違いには、溶媒としてのpHと酸度が異なるという、廃棄物からの溶出挙動を考える上で、より重要な因子があり、この溶媒のpHと酸度については、次の節で検討する。

アルカリ性の溶液を溶出試験の溶媒に使う例はほとんどなかったが、焼却残渣が主体の埋立地では、アルカリ性の溶媒に接触することが考えられること、PbやZnなどの両性金属はアルカリ条件下でも溶解濃度が高くなること、などから、近年はpH依存性試験でもアルカリ性溶媒を用いてpHを調整する例が増えている。これについては、本論文でも3章、4章、5章で議論する。アルカリ性溶媒としては、取り扱いやすさからNaOHが用いられたり、現実的な溶媒としてCa(OH)<sub>2</sub>などが考えられる。

また、海面での埋立地において現実的に接触する溶媒として、海水を実験に用いる報告もある<sup>26, 27)</sup>。海水には、多くの化学物質が溶解していることから一定の緩衝作用を示し、蒸留水などの溶出試験と比べて、再現性も高まることが期待される。一方で、塩類濃度が高いために、分析がやや困難となることや、現実の海水を用いるとなると、再現性にも問題が生じる上、海水中に微量ではあるものの、金属類が含まれていることから、バックグラウンドをどのように考えるかという欠点がある。

さらに、現実的な溶媒と言うことでは、実際の埋立地の浸出水を用いる試験なども試みられている<sup>28)</sup>が、やはり再現性、バックグラウンドの取り扱い等で克服すべき問題点は多く、公定法として採用するのは非常に困難であると考えられる。



溶媒のpHと酸度

前の項では、酸の種類が溶出濃度に与える影響として、主に溶媒に由来する元素と重金属類の化合物の溶解度について検討した。ここでは、より影響が大きいと考えられるpHと、溶媒が試料に与える酸度と言う視点で溶出試験に用いられる酸性溶媒について整理する。

金属水酸化物の溶解度はpHにより、非常に大きく変化する。表 2－4 に代表的な水酸化物のpH に対する溶解度を示す。計算過程については、付録 1 に示す。

表 2－4      pH 2 から12における金属水酸化物錯体の溶解濃度    (mol/L)

	pH					最大値と 最小値の比
	4	6	8	10	12	
Cd	3.2E+09	5.6E+03	2.4E-01	3.3E-05	9.2E-08	3.5E+16
Pb	5.0E+04	5.1E+00	1.5E-03	1.6E-02	1.6E+02	3.3E+07
Zn	7.9E+02	8.0E-02	8.8E-06	1.8E-07	1.2E-03	4.4E+09

このようにpHに対する溶解濃度は対数的に変化し、実環境中で考えられるpH 4～12の範囲に限っても、理論上は、7～16オーダーも溶解濃度が変動する。これは、pHが水素イオン濃度の逆数を対数表示した指標であることに起因している。もちろん実際の廃棄物の溶出試験においては、廃棄物の含有量や最大溶出可能量による制限があり、また多くの元素による複合的な化学反応や吸着現象などが起こっており、溶出濃度が実際に表 4 に示したほど変化するとは限らない。しかし他の化学的因子以上に溶出濃度に大きな影響を与える因子であることは間違いなく、溶出試験結果を解釈する上では、十分に評価する必要がある。

その最終的なpHを決定するのは、溶媒として提供された酸度と、廃棄物から提供されるアルカリ度の相対的な関係である。（このアルカリ度は、酸中和容量（ANC: Acid Neutralizing Capacity）とも呼ばれ、本論文では、酸中和容量もしくはANCという言葉で議論することとする。）試料に与えられる酸度を考える上では、溶媒の濃度とpHおよび次項で述べるL/Sが影響因子となる。表 2－5 に酸性溶媒を用いる溶出試験として、シリアルバッチ試験（オランダ）、TCLP（米国）、アベイラビリティ試験（オランダ）、TVA（スイス）について、各溶媒の種類と試料に与える酸度を示す。

またpHと酸度に関しては、抽出時間を通じてpHが維持されるか否かで2つに分けることも出来る。表 2－5 に示した溶出試験のうち、酸性溶媒を用いるがpHが維持されないものとしては、オランダのシリアルバッチ試験（pHを 4 に調整したHNO<sub>3</sub>溶液）と米国のTCLPが挙げられる。ただしTCLPは、試験に用いる抽出溶媒を試料の特性によって使い分ける試験であり（後述、図 2－4 参照）、これにより試料の持つ酸中和容量を把握し、アルカリ成分の流出後の挙動をより正確にみるとともに、溶出液の最終pHを維持する工夫がなされている試験法であると考えられる。

一方、試験期間を通じて溶媒のpHを維持するものとしてはアベイラビリティ試験とTVAが挙げられる。アベイラビリティ試験は、pHメータと連動した滴定装置を用いて、試験期間中、混合液のpHを 4 に保つものである。TVAは、開放条件下でCO<sub>2</sub>を連続的に吹き込むため、通常の廃棄物であれば、溶出液中の炭酸イオンが飽和して試料中のアルカリ成分が中和され、最終的なpHは5.6

前後に維持されることになる。酸性溶媒の各溶媒の化学的な特徴を表2-6にまとめる。

表2-5 溶出試験に用いられる酸性溶媒の種類と試料に与える酸度

試験名	酸の種類	初期 pH	最終 pH	溶媒濃度 (meq/L)	L/S	酸度 (meq/g-試料)
シリアルバッチ 試験 (オランダ)	硝酸	4	—	0.1	100	0.01
TCLP (弱アルカリ試料)	酢酸緩衝液 (5.7mLの氷酢酸と64.3mL の1N NaOHを1Lに希釈)	4.93	—	35.45	20	0.709
TCLP (強アルカリ試料)	酢酸 (5.7mLの氷酢酸を1Lに 希釈)	2.88	—	99.75	20	1.995
アベイラビリティ 試験	硝酸	—	4 <sup>*1</sup>	1N硝酸を 適宜添加	100	試料により 異なる
TVA	炭酸	—	4.0- 5.6 <sup>*2</sup>	—	10	試料により 異なる

\*1: pH制御装置により, pHを4に維持する

\*2: 炭酸ガスを吹き込むことにより, 結果的に維持される

表2-6 各種酸性溶媒の特徴および長所と短所

酸性溶媒	特 徴	長 所	短 所
硝酸	<ul style="list-style-type: none"> <li>●強酸</li> <li>●無機酸</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>●広範囲のpHを得ることが出来る</li> <li>●ほとんどの金属塩が可溶性</li> <li>●現実的な溶媒と言える</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>●緩衝能力がない</li> <li>●NO<sub>3</sub><sup>-</sup>を評価できない</li> </ul>
塩酸	<ul style="list-style-type: none"> <li>●強酸</li> <li>●無機酸</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>●広範囲のpHを得ることが出来る</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>●Cl<sup>-</sup>を評価できない</li> <li>●現実的とは言えない</li> <li>●錯体を形成してCdの濃度が高くなることもある</li> <li>●緩衝能力がない</li> </ul>
酢酸	<ul style="list-style-type: none"> <li>●弱酸</li> <li>●有機酸</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>●高pHで高いH<sup>+</sup>供給能</li> <li>●埋立地の有機酸生成を再現</li> <li>●pH緩衝能力がある</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>●錯体化容量が高く, Pbなどの濃度が高くなる</li> <li>●埋立環境によっては非現実的</li> <li>●得られるpHに範囲がある</li> </ul>
炭酸	<ul style="list-style-type: none"> <li>●弱酸</li> <li>●無機酸</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>●高pHで高いH<sup>+</sup>供給能</li> <li>●現実的な溶媒</li> <li>●pH緩衝能力がある</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>●不溶性の金属炭酸塩も多い</li> <li>●取扱いが難しい</li> <li>●温度依存性が高い</li> <li>●得られるpHに範囲がある</li> </ul>
硫酸	<ul style="list-style-type: none"> <li>●強酸</li> <li>●無機酸</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>●SO<sub>x</sub>による大気汚染がある所では現実的な溶媒といえる</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>●CaSO<sub>4</sub>が沈殿し, 金属類が共沈する可能性がある</li> <li>●PbSO<sub>4</sub>が沈殿する</li> <li>●わが国では非現実的な溶媒</li> <li>●緩衝能力がない</li> </ul>

## 液固比 (L/S)

液固比 (L/S) とは、溶媒の体積 (mL) と廃棄物試料の重量 (g) の比である。その値は、溶解度と密接に関連して有害物質の溶出濃度に非常に大きな影響を及ぼす。溶解度とは「一般にある物質 (溶質) が他の物質 (溶媒) に溶解する限度」とされる<sup>24)</sup>。溶解度とバッチ式溶出試験の溶出濃度の関係を見ると、例えば溶解度が非常に小さければ、溶出濃度は常に溶解度に支配されるため、L/Sにかかわらず溶出濃度は一定になる。一方溶解度が非常に大きく、常に試料中の可溶成分の全量が水相へ溶出する場合は、L/Sにかかわらず溶出量が一定となり溶出濃度はL/Sに反比例して小さくなる<sup>3)</sup>。ただし、溶解度は、pH、温度、共存イオンの影響を大きく受けることが知られているので、溶出試験においても、それらの影響をきちんと見極めることは重要である。

またバッチ式溶出試験は、有害物質が溶出するとバッチ内での当該物質の濃度が上昇し、廃棄物の外部環境の濃度が高くなるという特徴がある。廃棄物からの金属類の溶出が内部濃度と外部濃度との差を推進力 (driving force) として起こると仮定すれば、バッチ内では実埋立地よりも濃度差に起因する溶出フラックスが小さくなり溶出量が抑えられる可能性がある。実際、筆者らの行ったバッチ試験と連続式カラム試験との比較では金属種によってはバッチ試験での溶出量が低く抑えられる例が確認されている<sup>29)</sup>。

このように、L/Sと溶解度により溶出濃度は変動することがあるので、溶出濃度を考えるときには、常にL/Sの影響を考える必要がある。そもそもわが国の場合、廃棄物とその10倍量の水と接触した場合の溶出濃度と排水基準値を比較して廃棄物の有害/非有害を決定するという観点からL/Sが10に設定されており、L/Sには明確な科学的意味はない。

これに対して、オランダの溶出試験はL/Sに科学的な意味を持たせようと試みている。図2-2はカラム試験とバッチ試験でL/Sを変化させた場合の溶出量の変化を金属ごとに表したものである<sup>30)</sup>。これを見ると、バッチ試験におけるL/Sとカラム試験におけるL/S (通水溶媒の総量 mL/被通水試料重量 g) の変化に対する溶出量変化の割合は、両者ともほぼ同様でありこの両者は同じものとして並べて検討できることが分かる。ここでもう一つ注目すべきなのはバッチ試験においてもL/Sは加算できることである。すなわち、L/S=20の振とう試験を2回繰り返した時のL/Sは40になると考えるのである。例えばオランダのシリアルバッチ試験はL/S=20のバッチ式溶出試験を5回繰り返す試験であり、L/Sは順に20, 40, 60, 80, 100となる。これによってL/Sの高い場合の溶出挙動の把握も、液固比の比較的大きなバッチ試験を繰り返すことで容易に可能となる。

van der Slootらはオランダの公定溶出試験方法の制定に当たり、単一のバッチ試験では短期的な溶出挙動から長期的な溶出挙動まですべてを把握することは不可能であるとして、バッチ試験とカラム試験を使い分けることを提案し<sup>31)</sup>、L/Sを廃棄物の埋立後の時間の尺度として利用することを提案している。すなわち、大きなL/Sの下での溶出量は長期的な溶出挙動を示すと解釈するのである。そして実埋立地での時間尺度と溶出試験のL/Sとの関係は、埋め立てた廃棄物があるL/Sに達するのに要する時間により説明され、この時間は埋立地での廃棄物の空隙率や地下水理に依存しており、把握すべき環境影響に応じたL/Sの溶出試験を行うべきであるとしている<sup>19, 31)</sup>。またKimmellら<sup>32)</sup>も、液固比と溶出時間との関係は廃棄物と土壌との相対的な埋立状況を反映してさまざまに捉えるべきであり、一つの絶対的な値と考えるべきではないとしている。

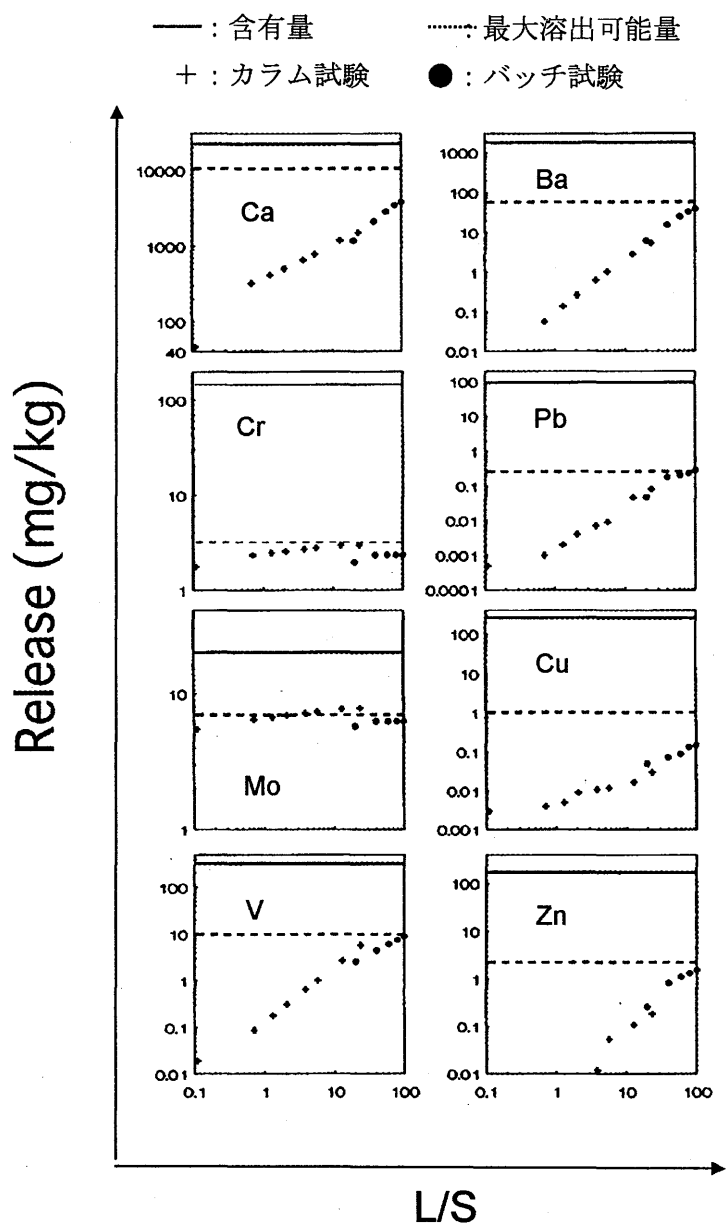


図2-2 カラム試験とバッチ試験におけるL/Sと溶出量の関係<sup>30)</sup>

オランダの溶出試験で考慮されているL/Sと時間との関係を表2-7に示す。実際の最終処分地での接触溶媒量と廃棄物重量にもとづいてL/S（接触溶媒量-L/埋立廃棄物量-kg）を求めると、覆いのある埋立地ではL/Sが1に達することはまずなく、また覆いのない場合でもL/Sが2以上になることは埋立後10～15年を経過してもほとんどない<sup>31)</sup>。したがってL/S=100での溶出量は時間的には100年単位から半永久的な溶出時間に対する溶出量を与えるとされており、これに従えば、環告13号法のL/S=10やTCLPのL/S=20は、数十年から数百年での溶出量を意味することとなる。

表 2-7      オランダの溶出試験におけるL/Sと想定する時間

液固比	試験名		把握する影響
L/S<10	カラム試験	(NEN 7343)	短期的影響 ( ～50年)
10<L/S<100	シリアルバッチ試験	(NEN 7343)	中期的影響 (50～500年程度)
L/S=100	アベイラビリティ試験(NEN 7341)		最大溶出可能量 (500年程度)

さらに、水相への金属類の溶出濃度と金属の溶解度という視点で溶出試験を捉えたとき、L/Sの溶出濃度への影響として、イオン強度を変化させることによる溶解度の変化が挙げられる。イオン強度 $\mu$ は溶液中のイオンの有する電荷と濃度によって決まる1つの指標で、溶液中のイオンの持つ電荷間の静電気力相互作用により決定される。具体的には、

$$\mu=\frac{1}{2}\sum Ci\cdot Zi^2 \quad \text{ただし} Ci:\text{イオン}i\text{の濃度}[\text{mol/L}], Zi:\text{イオン}i\text{の電荷}$$

で定義される値である。希薄溶液の場合、電解質の活量係数、難溶塩の溶解度、イオン反応速度、その他の関連する性質は、いずれもイオン強度の関数となり<sup>33)</sup>、このイオン強度は、バッチ式溶出試験においては以下の3つの現象により物質の溶出に影響を与えることがある<sup>34)</sup>。

- I.活量係数を低くすることを通じて溶解度を大きくする。
- II.イオン交換場に結合しているイオンを、溶液中のより支配的なイオンと交換する。
- III.コロイド状粒子のまわりの2重層のサイズを減少させ、凝集を促進させる。

この中で、Iのイオン強度による溶解度の増加については、以下の事実が知られている。まず、イオン強度と溶液内のイオン反応における活量係数の関係は、Debye-Hückelの限界則から

$$-\log \gamma_i=\frac{1}{2} Zi^2 \cdot \sqrt{\mu}$$

で与えられる。また、例えばPb(OH)<sub>2</sub>を対象とすると、その溶解度積は、

$$[Pb^{2+}][OH^{-}]^2=\frac{Ksp}{(\gamma_{Pb})(\gamma_{OH})^2} \quad Ksp\text{は純水中の溶解度積}$$

で与えられる<sup>35)</sup>。従って2つのイオンの活量係数が小さいほど溶解度積は大きくなり、Pbは多く溶解することになる。またこの溶解度積の変化は、Cd(OH)<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>など2価の金属類の水酸化物に関してはイオン強度が決まれば、一意的に決まることが分かる。

この式に基づいて、バッチ試験において可溶性塩類に起因するイオン強度の変化がL/Sの変化により溶解度に与える影響について、試算した結果を表2-8に示す（算出過程は、付録2参照）。含有濃度の異なる6種類の飛灰をL/S=10, 20, 100の3つの条件下で溶出試験をした場合、Na, K, Clの全量とCaの10%が溶出したと仮定した場合のイオン強度と、それによって $\text{Pb}(\text{OH})_2$ の溶解度が何倍になるかを示している。

表2-8 L/Sの変動に対するイオン強度および、それに起因する溶解度の変化

	L/S	飛灰A	飛灰B	飛灰C	飛灰D	飛灰E	飛灰F
イオン強度	10	0.583	0.803	0.453	0.739	0.473	0.387
	20	0.292	0.402	0.227	0.370	0.237	0.193
	100	0.058	0.080	0.045	0.074	0.047	0.039
溶解度の変化(倍)	10	195	488	105	380	116	73
	20	42	80	27	67	29	21
	100	5.3	7.1	4.4	6.5	4.5	3.9
L/Sによる溶解度の比	—	36.8	68.9	24.0	58.1	25.8	18.9

同一の試料から同量のイオンが溶出したと仮定した場合、溶出するイオンの量によって異なるが、L/S=10とL/S=100では溶解度の増加の程度に、20～70倍程度の開きが出ることになる。

実際の最終処分場、例えば焼却灰を主体とした埋立地では、高濃度の塩類に起因する問題がしばしば指摘されている。最終処分場浸出水における可溶性塩類濃度の報告例と、それらの塩類によるイオン強度を算出して、表2-9に示す。塩濃度の高い浸出水では、金属類の溶出濃度にイオン強度が影響するものと考えられる。

表2-9 最終処分場浸出水および海水中の可溶性塩類濃度(g/L)

成分	浸出水A <sup>36)</sup>	浸出水B <sup>37)</sup>	浸出水C <sup>38)</sup>	海水 <sup>7, 39)</sup>
Cl	3.64	19	17.6	19.84
Na	1.01	5.4	—	11.04
SO <sub>4</sub>	—	0.16	—	2.78
Ca	0.2	2.2	—	0.42
K	0.54	4.2	—	0.41
Mg	0.2	—	—	1.33
イオン強度	0.107	0.552	0.248	0.713

\* —は欠測値or未報告

\*\* 浸出水A：焼却残渣主体の海面埋立処分場における浸出水の約2年間（23回）の平均濃度

浸出水B：焼却残渣主体の埋立地の浸出水濃度

浸出水C：不燃物主体の山間埋立地における浸出水中Cl濃度についての報告例

## 固液接触方法

廃棄物と溶媒を接触させる固液接触方法としては、平行振とう、水平振とう、垂直振とう、平行回転、転倒回転、などの振とう方法と、スターラーや回転羽などを用いて混合液を攪拌する方法がある。われわれの研究例では、平行振とうとスターラー攪拌でほとんど溶出試験結果に影響

がなく<sup>40)</sup>、多くの研究でも、振とう・攪拌方法での違いは大きく取り上げられておらず、その影響は他の因子と比べて小さいものと思われる。

ただし、振とう方法の直接の影響ではないが、振とうを行う場合には、試料がこぼれることがないように密閉系で実験が行われるのに対し、スターラーや回転はねを用いた攪拌では開放系で実験が行われることも多く、その結果として、大気中の $O_2$ 、 $CO_2$ の影響を受ける。この時大気中の $CO_2$ はpHに、 $O_2$ は酸化還元電位（ORP）に、それぞれ影響を与え、金属類の溶出濃度や溶出形態が変化する可能性がある。この開放系・密閉系での抽出操作とpHおよびORPの関係については、7章の中で議論する。

## 抽出時間

抽出時間は、固体試料と溶媒を接触させて、抽出操作を行う時間であり、6時間、18時間、24時間といったものが一般的に採用されている。この振とう時間を考慮するに当たっては、2つの視点が重要である。

一つは化学的な問題で、溶出量、溶出濃度が振とう時間によって変動することがしばしば指摘されている<sup>11, 41)</sup>。振とう時間（抽出時間）と試料粒径および抽出量（溶出量）について、試料粒径と物質の拡散係数を議論した報告もある<sup>42)</sup>。

ここで忘れてはならないのが、試料と溶媒を混合してから振とうを開始するまでの時間や、振とうが終わってから濾過に取りかかるまでの静置時間の取り扱いである。現在の環告13号法では明確に規定されていないが、これらの操作因子を変えることにより結果が変わってくることが予想される。環境庁が溶出操作の明確化・標準化を図る目的で設けた「廃棄物検定方法検討会」の見解では、“混合液調整後30分以内に振とうを開始”し、“振とう終了後、速やかに濾過する”とされている<sup>43)</sup>。しかしながら、分析機関などへのアンケート調査では、振とう終了後は1時間以内に濾過をする機関が多いが、振とう前の時間は、夜間振とうを行うために6～10時間程度を取っている機関があることが報告されている<sup>44)</sup>。試験の再現性を高めるためには、条件を明記することが必要である。

もう一つは実験室でのオペレーションの問題である。溶出試験をルーチンの分析操作と考えたとき、勤務時間内に結果を得ようと思えば、わが国の公定法の6時間、欧州で広く使われている24時間などというものは、濾過操作などに要する時間を加味したうえで、勤務時間内での抽出操作を終えるための配慮がなされている。この問題には、本論文でも大きく触れないが、公定法として広く採用される試験方法を提案する場合には、考慮すべきであると考えられる。

## 操作温度

溶液の温度は水溶液中の溶解度に影響を与える。ほとんどの無機塩の溶解度は、温度の上昇と共に増加する。無機塩の溶解度の温度変化の例を表2-10に示す。例えば、 $Pb(NO_3)_2$ の溶解度は20℃と25℃とでは1L当り10gの差があることになる。バッチ式溶出試験が、金属の溶解度に支配された溶出を示すと考えれば、この溶液の温度変化は溶解金属濃度を考える上で無視できない因子である。

表 2-10 主な化合物の溶解度の温度変化<sup>24)</sup>

化合物	溶解度(g/100g)		温度による濃度差*
	20℃	25℃	
CdCl <sub>2</sub>	53.1	54.7	9.50g-Cd/L
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	57.5	61.3	18.1g-Cd/L
PbCl <sub>2</sub>	0.97	1.07	0.745g-Pb/L
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	36.1	37.7	10.0g-Pb/L
ZnCl <sub>2</sub>	78.6	80.9	11.0g-Zn/L
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	54.1	56.1	6.91g-Zn/L

\* 水溶液100gを100mLと仮定

最終処分場は屋外に設置されているものであるから季節や時間による温度変化は大きく、また地域差も非常に大きい。したがって、実験室内で短時間で結果が求められる溶出試験において、その状況を正確に再現することはほとんど不可能である。しかし再現性を高める点からも、試験法としては温度については明確に記述すべきであると考えられる。米国のTCLPでは $22.3 \pm 3^\circ\text{C}$ と明確に設定されており、環告13号法では常温（概ね $20^\circ\text{C}$ ）とされている。フランスの溶出試験は、恒温湯浴（thermostated shake waterbath）を用いて振とうするとされている。

### 2-2-3 固液分離に関する操作因子

#### 固液分離方法

固液分離方法は、大きく濾過と遠心分離に分けられる。濾過の場合はさらに、用いる濾紙の種類（ガラス繊維濾紙、メンブランフィルターなど）、濾紙の孔径（ $0.45\mu\text{m}$ 、 $0.8\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ など）、濾過方法（自然濾過、減圧濾過、加圧濾過など）等の因子がある。また遠心分離の場合は、回転速度、回転時間などの因子がある。また、遠心分離後、濾過することを規定している試験もある。

濾過孔径は、溶出試験での検液の毒性評価をどう考えるのかにかかわってくる。溶解しているものについての毒性を評価する場合、孔径 $0.45\mu\text{m}$ の濾紙を通過する粒子は溶解していると考えて $0.45\mu\text{m}$ で濾過しているケースが多い。一方わが国の環告13号法では、孔径 $1\mu\text{m}$ の濾紙を用いているが、これは、魚のえらの直径がほぼ $1\mu\text{m}$ であり、これより小さい粒子は魚への毒性が大きいとの判断から採用されたと言われている。

濾紙の材質については、試料の吸着による損失を最小限にする必要があり、これは分析対象とする物質の化学特性によっても異なる。

濾過方法の違いは、本来であれば、濾液の性状には影響を与えないはずであるが、実際の溶出試験においては、影響が大きいものと思われる。溶出試験は、通常の水溶液や環境水（河川水、雨水、地下水など）の分析と異なり、大量の固形分（廃棄物試料）が濾紙によって除去されることになる。この時に、濾紙上に存在する固形分が濾層の役目を果たし、濾紙の孔径よりもかなり小粒径の粒子を除去している可能性がある<sup>20)</sup>。濾紙の目詰まりが起きたときに濾紙を交換するの否か、どの程度の直径の濾紙を用いて濾過するのか、加圧あるいは減圧を行うのかということは、特にコロイド粒子の挙動を考える上では、影響が大きいと思われ、再現性を高めるためには明確に規定する必要がある。

遠心分離は、濾紙への吸着を防ぐ、濾過を速やかに行って試験時間を短縮するなどの理由から



採用されることが多いが、回転数、加える加速度等の操作条件や、遠心分離後に濾過をするのか上澄み液のみを採取して分析するのか、等についても明確に規定する必要がある。

#### 2-2-4 分析・評価に関する因子

前処理、抽出、固液分離の工程を経て、廃棄物から水相へ移行した化学物質について、評価するのが最終段階となる。分析は、分析機器を用いて、溶解濃度として得られるのが一般的であるが、その結果を用いて溶出液を評価することになる。特に溶出試験で問題となるのは、廃棄物から水相に移行した金属の量と形態である。ここでは評価のための考え方として、溶出濃度、溶出率、溶出量の3つの評価指標と、化学物質の溶解形態について簡単に述べる。

##### 溶出濃度

溶出試験結果の評価として一般的になされているのが、廃棄物から溶出した溶出液の濃度に基づく評価である。環境の基準、特に水系の汚染の規制は、排水基準や環境基準など、濃度で規制されているものがほとんどである。したがって溶出濃度という指標は、それを環境基準や水道水基準に根拠を持つ基準値と並べて評価するために非常に有効な考え方である。しかしながら廃棄物からの溶出量を把握し、その将来的な危険性を判断するためには一時的な（すなわち特定のL/Sにおけるその瞬間の）溶出濃度では適切に影響を表し得ないとの指摘もある<sup>45)</sup>。また、L/Sの異なる溶出試験の結果を比較する場合には、濃度評価のみでは十分ではない。たとえばL/S=10とL/S=20の試験では、溶出濃度が同じであれば、L/S=20の方が2倍の量の有害物質が水相へ移行していることになる。

##### 溶出率

一方、溶出試験や金属の溶出挙動について検討するとき、溶出濃度ではなく金属の溶出率を用いた議論も行われている。たとえばBishopは灰のセメント固化体からの金属の溶出についてCd、Pb、Crの溶出率をそれぞれ計算し、化学種によって溶出挙動が異なることを示しており<sup>4)</sup>、このように溶出率を用いることは溶出機構や化学種の溶出挙動の差異などを論じる場合には好ましい。またL/Sが異なる溶出試験であっても、比較することが可能である。しかしながら、溶出率は廃棄物に含まれている量のうちでどの程度が溶出するのかを示すのみで溶出する絶対量については分からない。さらにこれは同一試料中での比較にすぎず、多種の廃棄物間の危険性を比較する指標としては不十分であるという短所もある。

##### 溶出量 (release)

前述したように、溶出濃度はL/Sの異なる溶出試験の結果を比べることが出来なかったり、L/Sを変えたときにその濃度が変動することから、その科学的な位置づけが明確でない、という問題点が指摘されるようになった。また含有されている金属中の溶出した割合という溶出率の考え方は、絶対量が分からないうえに、含有量の異なる廃棄物を比較が出来ないという問題点があった。

しかしある廃棄物を考えたとき、最終処分後の溶出現象による環境汚染の危険性（溶出ポテンシャル）が、他の廃棄物と比べて大きいのかどうかということは非常に大きな関心事項である。この時、廃棄物からの溶出ポテンシャルは、溶出率と含有量の2つの影響を受けると考えられる。

廃棄物からの長期的な環境影響を考えると、たとえ金属の溶出率が高くても含有量が低ければ全体としての溶出量は低いはずであり、環境への影響はそれほど大きくない。反対に含有量の多い廃棄物はそこからの金属の溶出率が低くとも溶出する金属の総量は多くなる可能性がある。廃棄物からの有害物質の全溶出量を有害ポテンシャルと捉えれば、このポテンシャルを軽減する手法としては、含有量を下げる方策も溶出率を下げる方策も環境に対しては同様の効果があり、どちらも同等に評価されるべきである。この視点から言えば、含有量が多く溶出率が低い場合も、含有量は低いものの溶出率が高い場合も水系を経由した危険性のポテンシャルは同じと考えられ、廃棄物中の含有量と各金属の溶出率とを合わせて考慮した指標が望まれる。

このためにvan der Slootらは、異なる廃棄物および異なる溶出試験の結果の比較方法として“溶出量 (release)”という指標を用いて異なる溶出試験を比較・検討している<sup>2)</sup>。これは廃棄物の単位重量あたりに水相へ移行した金属の量を表す指標で、単位は、溶出金属-mg/試料廃棄物-kgと、含有量と同じ次元を有している。この指標は次式のように考えることができる。

$$\text{溶出量} = \text{含有量 (含有金属-mg/試料廃棄物-kg)} \times \text{溶出率 (溶出金属-mg/含有金属-mg)}$$

すなわち廃棄物の含有量（最大の汚染負荷）と溶出率（溶出のしやすさ）を併せて考慮した指標になっている。廃棄物の有害性のポテンシャルを表す指標として非常に有効であり、本論文でも3章以降で述べるアベイラビリティ試験とpH依存性試験の結果の評価については、この指標を用いて考察を行っている。

これら3つの評価指標の長所と短所について、表2-11にまとめる。

表2-11 各種評価指標の長所と短所

指標	単位例	長 所	短 所
溶出濃度	mg/L	<ul style="list-style-type: none"> <li>濃度基準（環境基準、排水基準）と比較が可能</li> <li>多くの分析値と次元が等しい</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>L/Sが異なる試験結果を比較評価できない</li> <li>L/Sが異なると濃度が変わる可能性がある</li> <li>科学的な意味合いがあいまい</li> </ul>
溶出率	%, mg-溶出量/mg-含有量	<ul style="list-style-type: none"> <li>L/Sの異なる試験の結果の比較が可能</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>比較は同一廃棄物のみ</li> <li>溶出した絶対量が不明</li> <li>溶出濃度は不明</li> </ul>
溶出量	mg-溶出量/kg-廃棄物	<ul style="list-style-type: none"> <li>廃棄物の有害ポテンシャルを示す</li> <li>L/Sの異なる試験の結果が比較可能</li> <li>異なる廃棄物で比較可能</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>溶出濃度は不明</li> </ul>

## 化学種の存在形態

溶出現象による環境影響として、人の健康や生態を考慮するときには、溶出した量と並んで、化学種の形態 (speciation) , すなわち各金属類がどのような形態で溶出液中に存在するのか、ということも重要である。化学形態が重要であるというのは2つの意味があり、ひとつは金属の形態によって移動性が異なる場合があることであり、もう一つは形態が異なると毒性が異なることがあることである。

化学種の差異として、まず金属の酸化数の違いがある。酸化数を考える上での指標としては、酸化還元電位 (ORP) が挙げられる<sup>46)</sup>。ORPはその溶液の酸化力または還元力の強さを知る指標である。環境挙動を考えた場合、溶液中のORPは

I. 酸化還元に敏感な金属の酸化状態を変化させ、化学種を形成して移動性を変える。

II. 酸化還元に敏感な吸着に関与する金属表面積を広げる。

III. 酸化還元に敏感な他種のカチオンやアニオンとの共沈、沈澱、錯化の程度を変化させる。

等の効果により金属の移動性を変化させることが指摘されている<sup>46)</sup>。de Grootらはバッチの中で金属種が酸化還元電位の差異によってその挙動を異にする可能性について指摘しており<sup>19)</sup>、Batchelorも $\text{Cr}^{3+}$ は水酸化物を生じやすいが $\text{Cr}^{6+}$ は生じにくいので酸化還元電位による化学的な影響が重要であると述べている<sup>47)</sup>。高月は乾電池を酸化雰囲気と還元雰囲気 (通常空気雰囲気、窒素ガス雰囲気、硫酸第一鉄溶液中) で溶出試験を行い、還元雰囲気下ではHgの溶出が抑制されることを確認している<sup>48)</sup>。また物質内におけるZn, Cu, Ni, Fe, Pb, Alの移動性に対して酸化還元電位の影響が大きいという報告もある<sup>46)</sup>。

毒性についても、 $\text{As}^{3+}$ と $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Se}^{4+}$ と $\text{Se}^{6+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ と $\text{Cr}^{6+}$ など、酸化数によって毒性が大きく異なる金属は多く、有害性を評価する上では無視できない。埋立判定基準などは、金属の総濃度や総量で規制されているものが多いが、特定の化学形態の金属の毒性が著しく強い場合には、化学形態を特定して規制がなされる場合もあり、わが国でも、 $\text{Cr}^{6+}$ についての規制がある。

酸化数以外の化学形態の違いとしては、配位子や結合形態による化学物質の違いがある。わが国の埋立判定基準では、アルキル水銀がこの例に当たる。これは、水銀はそれ自体毒性の強い金属であるが、アルキル化することにより、毒性が著しく高くなることから、特に厳しい規制を設けているものである。

これらの化学形態の違いは、第一には廃棄物の特性によると考えられるが、有機酸を溶媒とすることで配位子が変化し、化学形態が変わったり、抽出条件の違いによってORPが異なるなどの可能性があり、試験方法と合わせて論じる必要がある。

化学種を把握するための分析法は、分析化学の分野で多くの研究が行われており、廃棄物の分野でもその技術を応用することになるが、特に溶出試験への試みとして取り組まれているものに、逐次抽出法 (Sequential Chemical Extraction: SCE) と呼ばれるものがある。これは、主に土壌学の分野で発達してきたもので、試料中の金属類を抽出強度の異なる溶媒を用いて、順次抽出し、試料中の化学形態を把握するものである<sup>49)</sup>。廃棄物の分野でも応用されており、焼却残渣に適用された研究例も多い<sup>50-57)</sup>が、焼却残渣は土壌と比べて、CaやClなど濃度が著しく高く、その適用に当たっては、注意する必要があることも指摘されている<sup>58)</sup>。

### 2-2-5 操作因子と化学的因子の関係と相互影響

これまでの議論で、溶出試験の操作因子とそれが溶出結果に与える影響について、化学的な特徴も含めてまとめた。各化学的な因子が溶出濃度と溶出形態に及ぼす影響を表2-12にまとめる。また溶出試験の因子と溶出結果に及ぼす影響について図2-3に示す。溶出試験の各因子は、さまざまな化学特性に影響を及ぼし、相互に関連しており、溶出試験の結果を解釈するためには、各情報を正確に把握した上で、情報を整理する必要がある。

表2-12 各種化学的指標の変動と溶出濃度・溶出形態への影響

化学的因子	実環境中での値	溶出濃度への影響	溶出形態への影響
pH	4～12	数～20オーダー	大
イオン強度	～1	～2オーダー	小
温度	-5～40 (°C)	～1オーダー	小
ORP	-500～500 (mV)	～1オーダー	大

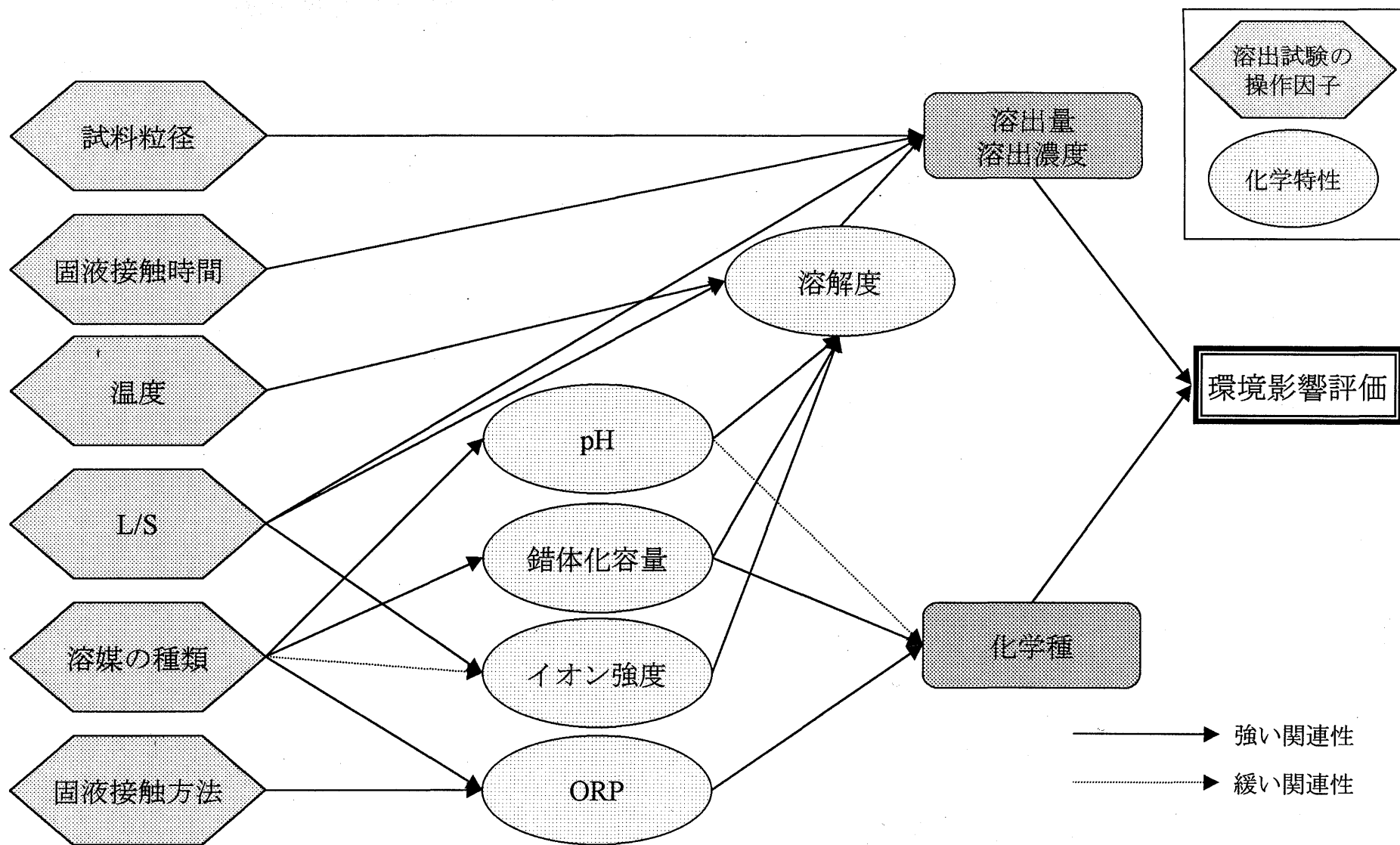


図 2 - 3 溶出試験の操作因子と化学特性の関係

### 2-3 各国の公定溶出試験

前節で述べたように、溶出試験の操作因子は非常に多岐にわたるため、各国で採用されている公定溶出試験法もさまざまである。ここでは各国の公定溶出試験法として、わが国の環告13号法および環告46号法、米国及びカナダの溶出試験であるTCLP、ドイツのDIN 38414 S4、フランスのAF NOR X31-210、スイスのTVA、オランダの3つの溶出試験（NEN 7341, NEN 7343）を簡単に紹介する。

#### 環告13号法（産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法、環境庁告示第13号）

わが国の産業廃棄物の陸上埋立および海面埋立の判定を行う溶出試験方法である。塩酸でpH 5.8～6.3に調整した蒸留水を溶媒とする。粉体状の廃棄物については有姿のまま、大粒径の廃棄物については、試料を粉砕して粒径を0.5～5 mmに調整したのち、50 g以上の試料を、L/S=10で混合し、振とう幅4～5 cm、毎分200回の頻度で、6時間振とうする。振とう後、孔径1μmのガラス繊維濾紙で濾過した濾液から検液を作成する。ただし濾過が著しく困難な場合は、毎分約3000回転で20分間遠心分離した後の上澄み液を用いても良いとされている。L/Sを10に設定したのは廃棄物とその10倍量の水と接触したときに溶出する場合の有害性に対して基準を設けるという基本的な考え方<sup>6)</sup>に基づいている。

#### 環告46号法（土壌の汚染に係る環境基準について、環境庁告示第46号）

本来はわが国の土壌の環境基準の判定のための試験方法であるが、近年、都市ごみ焼却残渣の熔融スラグを建設資材として再利用する場合、その適合性の判定に用いられることとなった試験法である<sup>59)</sup>。試験方法は、ふるいを用いて2 mm以下に調整した試料を環告13号法と同じ溶媒、L/S、同じ条件で6時間平行振とうする。振とう後10分から30分静置した後、毎分約3000回転で20分間遠心分離した後の上澄み液を孔径0.45μmのメンブランフィルターで濾過してその濾液を検液とする。

#### TCLP: Toxic Characteristic Leaching Procedure (U.S.EPA Method 1311)

米国の環境保護庁（U.S.EPA）が定めた試験方法であり、米国及びカナダで使用されている。予備試験により、廃棄物の酸中和能力を測定し、その中和能力によって酢酸緩衝液（pH 4.93）あるいは酢酸溶液（pH 2.88）を溶媒として使い分ける。これは、最終的な溶出液のpHを一定の範囲内に収める意図があるものと思われる。溶媒決定のための予備試験のフローチャートを図2-4に示す。廃棄物の酸中和容量として0.7meq/gがスクリーニングの基準となっている。酢酸溶液を用いた場合、廃棄物重量当りに添加される酸度は、最大で2 meq/gである。L/S=20で23時間回転混合した後、孔径0.8μmのガラス繊維濾紙で真空濾過をする。

この試験方法は、米国で1984年にRCRA（Resource Conservation and Recovery Act：資源保全回収法）が改正されたのに伴い、新しく制定されたもので、その制定過程は以下の通りである<sup>15, 32)</sup>。

まず安全側での評価を行うために、溶出試験で再現すべき廃棄物の処分状況として最悪の状況を想定し、不適切な処分状況として、一般廃棄物と産業廃棄物の割合が19:1の混合埋立地とした。

次に、一般廃棄物を充填したライシメータ試験を行って一般廃棄物の浸出水を作成し、これを溶媒として、4種類の産業廃棄物に対してカラム試験を行った。続いて、試験条件を変えた複数

の溶出試験として、4種類の抽出溶媒（酢酸ナトリウム緩衝液、カルボン酸、一般廃棄物浸出水、蒸留水）、4つのL/S（2.5～40）を用いたバッチおよびカラム試験を行った。この試験結果と、はじめに行ったカラム試験で得られる溶出液中に含まれる無機・有機物質の濃度を多変量解析により比較検討し、もっとも相関の高いと見られた酢酸緩衝液+L/S=20の試験条件が採用された。

この経緯からも明らかのように、TCLPは一般廃棄物との混合埋立により生成する有機

酸と産業廃棄物との接触という非常に過酷な条件を前提とする試験方法であり、pHの差以上に高濃度の溶出を示す金属類が見られるとの報告もある<sup>19)</sup>。

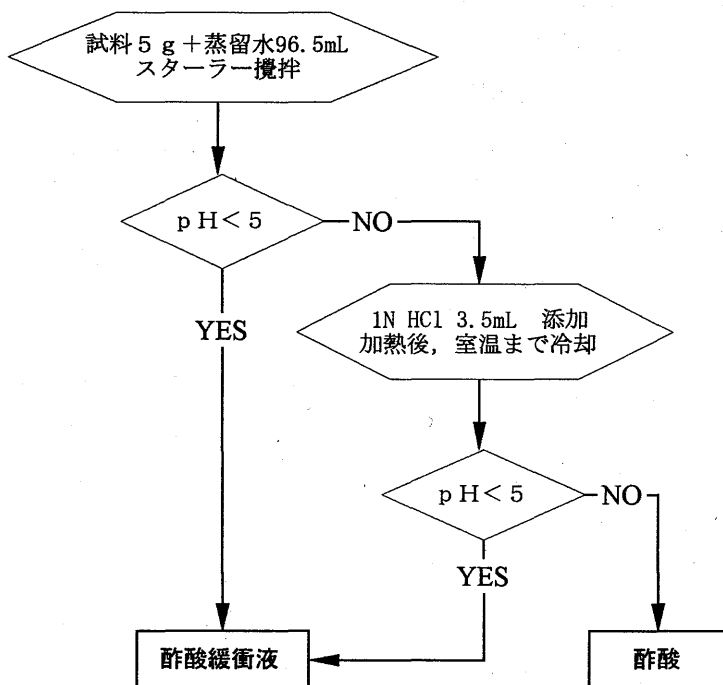


図 2-4 TCLPの溶媒決定のためのフローチャート

#### DIN 38414 S4

ドイツの公定溶出試験であり、固体状、ペースト状の廃棄物と汚泥に適用する。10mm未満に調整した試料100gに1Lの蒸留水を加える。試料が浮遊するように24時間振とうする。濾過後、pHと導電率を測定し分析する<sup>2)</sup>。

#### AFNOR X31-210

フランスの公定試験法である。4mm未満にした試料100gを口径100mmの1.5L容フラスコに入れ、純水（導電率<0.2Mオーム）1Lを加える。16時間振とうした後直ちに孔径0.45μmのメンブランフィルターで濾過するか、>2000Gで遠心分離する<sup>2)</sup>。また、恒温湯浴を用いるという特徴がある。実際の廃棄物の評価に当たっては、さらに、濾過した残渣に再び同一条件で振とうを行う操作を3回繰り返し、その3回の抽出操作での溶出量を合計して溶出量とし、埋立基準と比較するとされている。

#### TVA: Technische Verordnung über Abfälle

スイスで定められた方法で、100～200gの試料にL/S=10となるように蒸留水を加える。容器にCO<sub>2</sub>を100mL/minで吹き込み、溶媒をCO<sub>2</sub>の飽和溶液とすると同時にそのバブリングにより試料を攪拌する。埋立地における空気中のCO<sub>2</sub>による金属類の炭酸塩化の影響を考慮していると考えられる。24時間後濾過し、残渣に再び同一操作を繰り返し、得た検液をそれぞれ分析する<sup>2)</sup>。

## CEN Test (prEN 12457)<sup>60)</sup>

EU諸国は、政治経済において統合化を目指しているが、それは廃棄物の分野においても例外ではない。特に有害廃棄物については、EU内での統一を目指しており、溶出試験法も統一を目指して技術委員会（TC292；TCはTechnical Committee、292は廃棄物管理を検討するための委員会の番号）が結成され、活発な議論がなされている。ここで規制のための粒状廃棄物およびスラッジの溶出試験として提案されたヨーロッパ標準バッチ溶出試験がCEN Testである。なおCENとは、European Committee for Standardization（欧州標準化委員会）のフランス語（Comite Europeen de Normalisation）の頭文字を取ったものである。

試料粒径は10mm未満の試料を対象として溶媒には蒸留水（あるいは脱イオン水）を用いる試験法であるが、L/Sにおけるオプションが興味深い。L/S=2での単一バッチ抽出、L/S=10の単一バッチ抽出の他に、第1段階としてL/S=2でバッチ式抽出を行った後に、残渣に新たにL/S=8となるように蒸留水を加え、最終的なL/Sを10とする2段階バッチ試験が用意されている。固液接触時間は単一バッチ試験の場合は24時間であり、2段階バッチ試験の場合は、第1段階が6時間、第2段階が18時間である。単一バッチ試験のうち、L/S=10のものはわが国の環告13号法や環告46号法、ドイツのDIN 38414、フランスのAFNOR X 31-210に極めて類似しているが、2段階バッチ試験は、公定法としては、次に述べるオランダのアベイラビリティ試験に見られるのみである。この2段階バッチ試験は、基本的な考え方として、第1段階では初期段階での溶出量を把握し、第2段階では、長期的な影響を把握することを念頭に置いているもので、抽出操作が2倍になるものの、得られる情報量はそれ以上であると言われている。

## オランダの溶出試験（NEN 7341<sup>61)</sup>、NEN 7343<sup>62)</sup>）

オランダは他国と異なり、単一のバッチ試験では廃棄物の溶出特性の一側面しか示し得ない、L/Sは実際の埋立地での溶媒との接触量を関連づけるべきであるとの考え方から、数種の試験方法を組み合わせている。粉体状廃棄物については、以下の3つの試験方法が用意されている。

### カラム試験（NEN 7343）

粉体状廃棄物の溶出挙動を予測するための試験であり、短期的・中期的期間における溶出挙動を把握する。直径5cm、高さ20cm以上のプラスチック製カラムに試料の厚さが直径の4倍以上となるように試料を充填し、pH 4の硝酸溶液をアップフローで流す。最終的なL/Sが10になるまで継続して行う。L/Sが0.1-0.2、0.2-0.5、0.5-1.0、1.0-2.0、2.0-5.0、5.0-10.0の5回に分けて溶出液を採取し、それぞれ分析する。

### Serial Batch Test (NEN 7343)

pH 4の硝酸を用い、L/S=20のバッチ式溶出試験を行う。振とう後、溶出液を濾過し、濾過後の残渣に再びL/S=20となるように溶媒を加え、1回目と同様の抽出操作を行う。この操作を5回繰り返す。これは、初期のバッチ試験で、可溶性塩類などの溶出量やイオン強度の高い状況での溶出量を把握し、後期のバッチ試験で可溶性塩類等が溶出し終わった後の金属類の溶出挙動を把握するといった経時的な溶出挙動の把握を意識したものである。



## アベイラビリティ試験 (NEN 7341)

粉体状廃棄物からの実験室条件下での最大溶出可能量を測定するための試験である。試料 8 g に蒸留水 400 mL を加え、pH 監視自動滴定装置を用いて、攪拌しながら 1 N の硝酸を適宜加え、pH を 7 に 3 時間維持する。0.45  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターを用いて固液分離をした後、残渣に再び蒸留水 400 mL を加え、同様に pH を 4 に 3 時間維持する。最終的な溶出量を試料 1 g 当たりの溶出した金属量で評価する。

最終処分後に溶出現象を通じて環境中に放出される金属量の上限は明らかに含有量であるが、珪酸塩や不溶性の鉱物中に取り込まれた金属はこれらが分解されるか溶解しない限り溶出せず、実環境中ではそれらの現象はほとんど起こらないので、含有量と最大溶出量には相関がないと指摘されている。これを踏まえて IAWG (International Ash Working Group) によって提案されたのが “最大溶出可能量 (availability : アベイラビリティ)” という概念であり、これは廃棄物にとって非常に過酷な条件下において最終的に溶出する可能性のある量とされている。このアベイラビリティ試験に関しては、次の 3 章で詳しく検討する。

## 各国の公定溶出試験法と判定基準のまとめ

以上に示したように、各国の公定溶出試験法は、実にさまざまである。これはそれぞれの国の廃棄物管理に関する考え方や処理事情に基づいたものを選択し、組み合わせて採用されているからである。操作因子の項で説明したように、それぞれの因子に長所と短所が存在しているため、それを組み合わせたいずれの試験方法にも一長一短がある。と言うよりもむしろ、さまざまな廃棄物の特性に対し、ただ 1 種類の試験方法のみで環境へのインパクトを把握しようとするのが本来不可能であり、把握したい情報に応じた試験法を選択すべきであると思われる。その意味では、各国の公定溶出試験法は、廃棄物の有害性の判定、有効利用等に向けて、最も関心のある考え方を示しているということもできる。本章の最後に、各国の粉体状廃棄物に対する公定溶出試験法の特徴を一覧として表 2-13 に、各国の廃棄物の埋立判定基準を表 2-14 にまとめる。

表 2-13 各国の公定法である溶出試験の試験条件とその特徴

国名	日本		ドイツ	フランス	米国/カナダ	スイス	オランダ		
試験名称	環告13号	環告46号	DIN 38414 S4	AFNOR X31-210	T C L P	T V A	Serial Batch	カラム試験	Availability Test
試料粒径	0.5~5mm	<2mm	<10mm	<4mm	<9.5mm	最終処分形状	<3mm	<3mm	<125 $\mu$ m
溶媒	蒸留水+HCl	蒸留水+HCl	脱イオン水	脱イオン水	酢酸 or 同緩衝液	CO <sub>2</sub> 飽和溶液	脱イオン水	脱イオン水	脱イオン水+HNO <sub>3</sub>
pH	pH 5.8~6.3	pH 5.8~6.3			pH 2.88/4.93	(pH 5.6)	pH 4	pH 4	pH 7.4(維持)
試料量(g)	>50	>50	100	150	100	100~200	40		16
液固比(mL/g)	10	10	10	10	20	10	20	0.1-10	100
温度(°C)	常温	常温	—	恒温槽湯浴	22.3 $\pm$ 3	—	—	—	—
抽出容器*	—	—	2L フラスコ	1.5Lフラスコ (径100mm)	PEボトル	ボトル	1L PE容器	直径5cm 長さ20cm	ビーカー
攪拌方法	平行振とう 4-5cm幅200回/分	平行振とう 4-5cm幅200回/分	転倒振とう	縦回転 60rpm	回転 30 $\pm$ 2rpm	CO <sub>2</sub> 100mL/分	振とう	アップフロー通水	スターラー
抽出時間(h)	6	6	24	16	18	24	24 $\times$ 5段階		3 $\times$ 2段階
抽出回数	1	1	1~2	1~3	1	1~2	1~5	7	1~2
空気との接触	なし	なし	なし	なし	なし	あり	なし		あり
固液分離法**	1 $\mu$ m GFF	遠沈3000rpm20分 + 0.45 $\mu$ m MF	0.45 $\mu$ m MF	0.45 $\mu$ m MF or 遠沈>2000G	加圧濾過 0.6~0.8 $\mu$ m GFF	0.45 $\mu$ m MF	0.45 $\mu$ m MF	0.45 $\mu$ m MF	0.45 $\mu$ m MF
備考	粉体試料は有 姿で行う	土壤環境基準と リサイクル物の試験			溶媒は前試験で 決定				最大溶出可能量 を把握する試験

\*PE:ポリエチレン

\*\*GFF: ガラス繊維濾紙 MF: メンブランフィルター

表 2-14 各国の埋立判定基準

国名 基準	日本 陸上埋立基準 「金属等を含む産業廃棄物に 係る判定基準を定める総理府令」 昭和48年2月17日 総令5	米国、カナダ <sup>*)</sup> 米国埋立基準値	ドイツ <sup>1)</sup> TA-Siedlungsabfall Class I inert    TA-Siedlungsabfall Class II Non-hazard    TA-Sonderabfall Haz. Waste			フランス <sup>1)</sup> AFNOT,1993	スイス <sup>2)</sup>		オランダ <sup>1)</sup>	
考え方	L/Sを10に設定したのは廃棄物 がその10倍量の水と接触し たときに溶出する場合の有害 性に対して基準を設けるとい う基本的な考え方に基づいて いる。 水銀以外の有害金属は環境基 準の30倍の溶出濃度を規定し ている。	生ごみとの混合埋立て時 における有機酸の発生を考 慮している。 溶出試験は有機酸のフース トケースを想定して酢酸と している。				Special Industr. waste	"Inertstoff" スイスでは"Inertstoff"と"Reststoff"は異なった埋立処分がされる。	"Reststoff"	Uo Uo以下は都市ごみ廃棄物の埋立地 Uo~U1は溶出を制御した廃棄物の埋立地 U1以上は有害廃棄物としての埋立地	U1
溶出試験方法	環境庁告示13号試験	TCLP	DIN 38414	DIN 38414	DIN 38414	AFNOR X31-210	TVA	TVA	カラム試験(NEN7343) L/S=1	カラム試験(NEN7343) L/S=1
濃度表示	検液中濃度[mg/l]	検液中濃度[mg/l]	固体換算濃度[mg/kg]	固体換算濃度[mg/kg]	固体換算濃度[mg/kg]	固体換算濃度[mg/kg]	検液中濃度[mg/l]	検液中濃度[mg/l]	固体換算濃度[mg/kg]	固体換算濃度[mg/kg]
基準値	アルキル水銀 不検出									
	T-Hg 0.005	Hg 0.2	Hg 0.005	Hg 0.02	Hg 0.1	Hg 10	Hg 0.005	Hg 0.01	Hg 0.08	Hg 0.08
	Cd 0.3	Cd 1	Cd 0.5	Cd 1	Cd 5	Cd 50	Cd 0.01	Cd 0.1	Cd 0.05	Cd 0.1
	Pb 0.3	Pb 5	Pb 2	Pb 10	Pb 20	Pb 100	Pb 0.1	Pb 1	Pb 4	Pb 25
	Cr <sup>3+</sup> 1.5		Cr <sup>3+</sup> 0.05	Cr <sup>3+</sup> 1	Cr <sup>3+</sup> 5	Cr <sup>3+</sup> 10	Cr <sup>3+</sup> 0.01	Cr <sup>3+</sup> 0.1		
	As 0.3	As 5	As 1	As 5	As 10	As 10	As 0.01	As 1	As 8	As 8
	Se 0.3								Se 0.02	Se 1.5
			Cu 10	Cu 50	Cu 100		Cu 0.2	Cu 0.5	Cu 8	Cu 10
			Zn 20	Zn 50	Zn 100	Zn 500	Zn 1	Zn 10	Zn 10	Zn 40
			Ni 2	Ni 10	Ni 20	Ni 100	Ni 0.2	Ni 2	Ni 8	Ni 10
		Ba 100					Ba 0.5	Ba 5	Ba 40	Ba 110
		Sn 5					Sn 0.2	Sn 2		
		Sb 1							Sb 0.01	Sb 0.6
							Co 0.05	Co 0.5	Co 30	Co 30
			Cl 5000	Cl 50000	Cl 100000				Cl 8000	Cl 12000
			SO <sub>4</sub> 5000	SO <sub>4</sub> 14000	SO <sub>4</sub> 50000				SO <sub>4</sub> 18000	SO <sub>4</sub> 18000
			F 50	F 250	F 500		F 1	F 10	F 12	F 140
			CN 1	CN 5	CN 10	CN 10	CN 0.01	CN 0.1	CN 0.1	CN 1.5
						Cr <sup>3+</sup> 100	Cr <sup>3+</sup> 0.05	Cr <sup>3+</sup> 2		
									Ag 1	Ag 4
			pH 5.5~12[-]	pH 5.5~12[-]	pH 4~13[-]	pH 4~13[-]	pH 6~12[-]	pH 6~12[-]	pH 5~13[-]	pH 3~13[-]
							Water-soluble% 0.5	Water-soluble% 5		
							Al 1	Al 10		
							NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> (asN) 0.5	NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> (asN) 5		
							NO <sub>2</sub> 0.1	NO <sub>2</sub> 1		
							SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 0.1	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 1		
							S <sup>2-</sup> 0.01	S <sup>2-</sup> 0.1		
							PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (asP) 1	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (asP) 10		
							DOC(asC) 20	DOC(asC) 50		
							炭化水素 0.5	炭化水素 5		
							親脂性有機塩素化合物(asCl) 0.01	親脂性有機塩素化合物(asCl) 0.05		
							塩素系溶剤 (asCl) 0.01	塩素系溶剤 (asCl) 0.1		
								BOD5 10		

引用文献:\*)H.A.van der Sloot. PRESENT STATUS OF WASTE MANAGEMENT IN THE NETHERLANDS. Waste Management, Vol.16, Nos 5/6, pp.375-383,1996.

\*)2)ABB社調査結果(1999年8月)

## 2章に関連する原著論文と口頭発表リスト

### 論文

- 酒井伸一, 水谷 聡, 高月 紘: 溶出試験の基本的考え方, 廃棄物学会誌, Vol.7, No.5, pp.383-393 (1996)

### 口頭発表

- Satoshi Mizutani, Shin-ichi Sakai, Hiroshi Takatsuki: Investigation of leaching test for waste - A case study of heavy metals from MSWI fly ash, Proceedings of Annual Conference of Korea Solid Waste Engineering Society (Korea - Japan English Session), pp. 91-95 (1998)
- 水谷 聡: 各国における安全性評価法, 平成12年度廃棄物学会セミナー, 焼却灰の適正処理と有効利用における安全性, pp.7-17 (2000)

## 2章の参考文献

- 1) 京都大学工学部地球工学科環境プロセス実験実験指導書, p.106 (1998)
- 2) van der Sloot,H.A., Hoede,D., Bonouvrie,P.: Comparison of Different Regulatory Leaching Test Procedures for Waste Materials and Construction Materials, Netherlands Energy Research Foundation ECN, ECN-C-91-082 (1991)
- 3) 金子栄廣: 溶出試験方法の現状と展望, 廃棄物学会誌, Vol.3, No.3, pp.182-191 (1992)
- 4) Bishop,P.L.: Leaching of Inorganic Hazardous Constituents from Stabilized/Solidified Hazardous Wastes, Hazardous Waste & Hazardous Material, Vol.5, No.2, pp.129-143 (1988)
- 5) S.Sakai, S.Mizutani, T.Uchida, T.Yoshida, T.Sato: Leaching behaviors of melting slag of municipal solid waste and its secondary products, Proceedings of Waste Stabilization & Environment 99, pp.489-494 (1999)
- 6) 早川亮太: 溶出試験方法と問題点, 水質汚濁研究 Vol.13, No.3, pp.155-159 (1990)
- 7) 西村雅吉 環境化学 裳華房 (1991)
- 8) 原 宏: 酸性雨ー第1講「酸性雨」とpHー, 大気汚染学会誌, 第26巻, 第1号pp.A1-A8 (1991)
- 9) Côté,P.L. and Constable,T.W.: Evaluation of Experimental Conditions in Batch Leaching Procedures, Resources and Conservation, 9, pp.59-73 (1982)
- 10) 貴田晶子: 焼却灰のpHと金属の溶出, 第4回廃棄物学会研究会研究発表会講演論文集 pp.965-968 (1993)
- 11) 金子栄廣, 山口 稔: 都市ごみ焼却飛灰からの重金属の溶出量に及ぼす溶出操作条件の影響, 廃棄物学会論文誌, Vol.5, No.2, pp.45-53 (1994)
- 12) 島岡隆行, 花嶋正孝, 松藤康司: 埋立廃棄物の無機化に伴う高塩類問題と対策, 都市清掃, 第45巻, 第186号, pp.20-27 (1992)
- 13) 中島重旗, 古田秀雄, 吉田すみか, 樋口壮太郎: 都市ごみ焼却残渣におけるCl<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>の溶出特性に関する基礎的研究, 工業用水, 第388号, pp.18-27 (1991)
- 14) Kosson,D.S., van der Sloot,H.A., Holmes,T. and Wiles,C.: Leaching Properties of Untreated and Treated Residues Tested in the USEPA Program for Evaluation of Treatment and Utilization

- Technologies for Municipal Waste Combustor Residues, Waste Materials in Construction, Eds. Goumans, J.J.J.M., van der Sloot, H.A. and Aalbers, Th.G., Elsevier, pp.119-134 (1991)
- 15) Duranceau, P.L.: USEPA's New Leaching Test: The Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), Madison Waste Conf. Municip. Ind. Waste, 10th, pp.547-560 (1987)
  - 16) Menden, E.E. and Rutland, F.H.: Comparison of chromium leachability from tannery waste using EP toxicity and Toxicity Characteristic Leaching Procedure methods, Journal of American Leather Chemistry Association, Vol. 83, pp.220-231 (1988)
  - 17) Meng, X., Korfiatis, G.P., Jing, C. and Christodoulatos, C.: Redox transformations of arsenic and iron in water treatment sludge during aging and TCLP extraction, Environment Science and Technology, Vol.35, pp. 3476-3481, (2001)
  - 18) Francis, C.W., and White, G.H.: Leaching of Toxic Metals from Incinerator Ashes, Journal WPCF, Vol.59, No.11, pp.976-986 (1987)
  - 19) de Groot, G.J., Wijkstra, J., Hoede, D. and van der Sloot, H.A.: Leaching Characteristics of Selected Elements from Coal Fly Ash as a Function of the Contact Solution and the Liquid/Solid Ratio, In: Environmental aspects of stabilization and solidification of hazardous and radioactive wastes, ASTM STP 1033, Côté, P.L. and Gilliam, T.M. Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp.170-183 (1989)
  - 20) 浦野真弥: シュレッターダスト中の有害物質とその溶出挙動に関する研究, 京都大学学位論文 (2000)
  - 21) Norheim, C.M. and Gaskill, A.: Development of a Laboratory Test Method for Estimating Leachate Quality from Municipal Incinerator Ash Monofills, Proceedings of International Conference on Municipal Waste Combustion, Florida USA, pp.3B39-3B52 (1989)
  - 22) 貫上佳則, 山田優: 廃棄物の再利用時における判定法としての溶出試験方法, 廃棄物焼却残渣の循環処理技術に関するセミナー (和文論文集), pp.195-202 (1996)
  - 23) 田崎智宏, 浦野紘平: 廃棄物中有害金属類の自主管理のための溶出試験方法の提案, 廃棄物学会論文誌, Vol.13, No.2, pp.79-88 (2002)
  - 24) 理化学辞典 第5版 岩波書店 (1998)
  - 25) 日本化学会編 化学便覧 基礎編 改訂4版 丸善 (1993)
  - 26) 貴田晶子, 野馬幸生: 焼却残渣中の易溶性元素の溶出特性, 廃棄物学会誌, Vol.8, No.7, pp.500-509 (1997)
  - 27) 平成6年度環境保全対策調査報告書, 大阪湾広域臨海環境整備センター (1995)
  - 28) Stanforth, R., Ham, R. and Anderson, M.: Development of a Synthetic Municipal Landfill Leachate, Journal WPCF, Vol.51, pp.1965-1975 (1979)
  - 29) 水谷 聡: 有害廃棄物からの金属の溶出挙動—電気製鋼ダストを例として—, 京都大学衛生工学卒業論文, (1992)
  - 30) van der Sloot, H.A.: Systematic Leaching Behavior of Trace elements from Construction Materials and Waste Materials., Proceedings WASCON 1991: Waste materials in construction. Eds. Goumans, J.J.J.M., van der Sloot, H.A. and Aalbers, Th.G., Elsevier, Amsterdam, pp.19-36 (1991)
  - 31) van der Sloot, H.A., Piepers, O., Kok, A.: A Standard Leaching Test For Combustion Residues,

- Studiegroep Ontwikkeling Standard Uitloogtesten Verbrand ingsresiduen, BEOP-31 (1984)
- 32) Kimmell,T.A. and Friedman,D.: Model Assumptions and Rationale Behind the Development of EP-III, Hazardous and Industrial Solid Waste Testing, Fourth Symposium, ASTM STP 886, Petros,Jr.,J.K., Lacy, W.J. and Conway, R.A., Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp.36-53 (1986)
  - 33) Moore,W.J.著 藤田亮一 訳 物理化学 第4版 p.450 東京化学同人 (1984)
  - 34) 山本陽介:溶出試験に関する研究 京都大学衛生工学修士論文 (1991)
  - 35) R.A.デイ,Jr., A.L.アンダーウッド共著, 鳥居泰男, 康智三共訳 定量分析化学 改訂版 p.113, 培風館 (1993)
  - 36) 田中信壽, 八島, 米谷: 各種の溶出条件における都市ごみ焼却残灰の溶出特性, 第31回廃棄物対策全国協議会講演集, pp.107-112 (1980)
  - 37) 貴田晶子: 焼却灰の溶出特性, 都市清掃, 第41巻, 第164号, pp.17-22 (1989)
  - 38) 松藤康司, 島岡隆行: 浸出水流出特性と埋立地建設への課題, 廃棄物学会誌, Vol.8, No. 7 (1997)
  - 39) 角皆静男: 化学が解く海の謎, 共立科学ブックス70, 共立出版 (1985)
  - 40) 岸田拓郎: 廃棄物焼却飛灰に対する溶出試験法の検討, 京都大学工学部衛生工学科卒業論文 (1995)
  - 41) 金子栄廣, 松井健, 藤田賢二: 焼却飛灰からの重金属類の溶出量と接触水量との関係, 第1回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.399-402 (1990)
  - 42) Kosson, D.S., Clay, B.A., van der Sloot, H.A., Kosson, T.T.: Utilization status, issues and criteria development for municipal waste combustor residues in the United States, Environmental Aspects of Construction with Waste Materials, J.J.J.M. Gouman, H.A. van der Sloot and Th.G. Aalbers (Eds.), pp.293-303 (1994)
  - 43) 廃棄物検定方法検討会: 「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」等の溶出試験について (1984)
  - 44) 廃棄物学会「廃棄物試験・検査法研究部会」1996年度報告書 (1997)
  - 45) van der Sloot, H.A.: Leaching behaviour of waste and stabilized waste materials; characterization for environmental assessment purposes. Waste Management & Research, 8, pp.215-228 (1990)
  - 46) DiPietro,J.V., Collins,M.R., Guay,M. and Eighmy,T.T.: Evaluation of pH and Oxidation-Reduction Potential on Leachability of Municipal Solid Waste Incinerator Residues, Proc. of International Conference on Municipal Waste Combustion, Florida USA, pp.2B21 - 2B43 (1989)
  - 47) Batchelor,B.: Leach Models:Theory and Application, Journal of Hazardous Materials, 24, pp.255-266 (1990)
  - 48) 高月 紘: 乾電池の埋立処分による水銀溶出、廃乾電池対策の全て 村田徳治監修, pp.88-94, 地域交流センター (1984)
  - 49) A.Tessier, P.G.C.Campbell and M.Bission: Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, Analytical chemistry (1977)
  - 50) 欧陽通, 鳥貝真, 坂井るり子, 王 寧, 尹順子, 岩島清, 大迫政浩: 廃棄物中の有害金属類の溶出ポテンシャルに関する研究—逐次抽出法による溶出試験結果の評価—, 廃棄物学

会論文誌, Vol. 10, No.3, pp.142-151 (1999)

- 51) 村上健彦, 高岡昌輝, 武田信生, 藤原健史: ごみ焼却飛灰中重金属の粒径別濃度と化学形態, 第11回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.596-598 (2000)
- 52) Lorraine N. Fleming, Harrison N.Abinteh and Hilary I.Inyang: Leachant pH Effects on the Leachability of Metals from Fly Ash, Journal of Soil Contamination, 5(1), pp.53-59 (1996)
- 53) Buchholz,B.A. and Landsberger,S: Leaching Dynamics Studies of Municipal Solid Waste Incinerator Ash, J.Air & Waste Manage.assoc., 45, pp.579-590 (1995)
- 54) Tan,L.C, Choa,V. and Tay,J.H: The Influence of pH on Mobility of Heavy Metals from Municipal Solid Waste Incinerator Ash: Environmental Monitoring and Assessment 44, pp.275-284 (1997)
- 55) 佐藤正光: 連続抽出, 逐次抽出及びpH依存性試験からみた薬剤処理ダストの金属溶出特性, 水処理技術, Vol.38, No.7 (1997)
- 56) 欧陽通, 王 寧, 鳥貝真, 岩島清, 大迫政浩, 田中勝: 焼却飛灰中のAsとSbの溶出特性及び存在形態に関する検討, 第7回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.855-857 (1996)
- 57) 水谷聡, 酒井伸一, 高月紘, 桐山道裕: 逐次抽出法による焼却灰薬剤処理物の評価, 第19回全国都市清掃研究発表会講演論文集, pp.220-222 (1998)
- 58) 貴田晶子: 廃棄物の分析ー溶出試験を中心にー, ぶんせき, pp.1006-1013 (1997)
- 59) スラグの有効利用マニュアル, 廃棄物研究財団 (1999)
- 60) CEN TC 292 Working Group 2: Compliance test for Leaching of Granular Waste Materials and Sludges, Tenth Draft (1994)
- 61) Leaching characteristics of building and solid waste materials -Leaching Tests- Determination of the Availability of Inorganic Components for Leaching, Draft NEN 7341 (1993)
- 62) Leaching characteristics of building and solid waste materials -Leaching Tests- Determination of the Leaching of Inorganic Components from Granular Materials with the Column Test, Draft NEN.7343 (1993)

## 第3章 溶出挙動のpH依存性とアベイラビリティ試験

### 3-1 はじめに

前章では、まずバッチ式溶出試験に影響を与える操作因子を整理した上で、各国で採用されているバッチ式の公定溶出試験方法を概観した。前章の操作因子の節でも述べたが、さまざまな溶出試験法の特徴や妥当性を議論する上で、最も影響が大きい化学因子は溶出液のpHであり、その点から操作因子として最も注目されるのが抽出溶媒である。例えば、わが国の環告13号法は溶媒に酸緩衝能がなく、飛灰などのアルカリ成分を多く含有する廃棄物では、pHが大きくアルカリ側に偏り、Cdなどがほとんど溶出しないことが指摘されている<sup>1)</sup>。欧米諸国ではこの問題点を回避するため、酸性溶媒を用いる、CO<sub>2</sub>で曝気する、緩衝溶液を溶媒に用いる、といった対策をそれぞれ講じている。しかしこれらはいずれも特定の条件下での溶出濃度を測定することを目標としており、そもそも1つのバッチ試験のみの結果では、廃棄物の溶出挙動とその環境影響を把握できない、という指摘がある<sup>2)</sup>。

これに対しては、欧米（米国、カナダ、オランダ、ドイツ、スウェーデンなど）の研究者を中心としたワーキンググループであるIAWG（International Ash Working Group）が多くの研究を行っている。IAWGは、いずれも各国の廃棄物政策その他の事情を踏まえながら、国際的な協調を目指して焼却残渣に関する学術的研究を精力的に行っており、彼らは、想定しうる最悪の状況下で最終的に溶出する可能性のある量を把握するための溶出試験としてアベイラビリティ試験を、またさまざまなpH条件下での溶出挙動を把握するためのpH依存性試験を提案している<sup>3)</sup>。

そこで本章では、まず彼らの提案しているアベイラビリティ試験、pH依存性試験に関するレビューを行い、このふたつの試験について、解説する。つづいて、アベイラビリティ試験、pH依存性試験およびわが国の溶出試験法である環告13号法をわが国の都市ごみ焼却飛灰に適用し、環告13号法の問題点を調べるとともに両試験の妥当性を検討する。

### 3-2 アベイラビリティ試験とpH依存性試験

#### 3-2-1 アベイラビリティ試験

前章でも述べたように、各国で採用されている溶出試験法は、多種多様である。これは各国における有害廃棄物の定義や廃棄物処理・処分の現状や決定の経緯がさまざまであることも一因であり、また最終処分に当たっては各国の事情に応じた対応が求められることからややむを得ないことではある。しかしながら同一の試料に対して各国の溶出試験を行うとその結果が大きく異なることが従来から報告されている。例えば小川は電気製鋼ダストを環告13号法とTCLPで比較検討した結果、Cdで400倍以上、Pbで800倍以上の溶出濃度の差異があったことを報告している<sup>4)</sup>し、van der Slootらはばいじんを欧米各国の公定法で試験した結果、試験法によってはPbで300倍程度、Cuで100倍程度の溶出量の差が生じたとしている<sup>5)</sup>。これは、各溶出試験が注目しているポイントが異なるからであると思われるが、しかし、そもそもその溶出試験で得られる結果は、一体何を示しているのかを再確認する必要がある。

また一方で、欧州諸国によるEU統合やバーゼル条約の制定等により、有害廃棄物の定義を統一していく必要が生じており、溶出試験についても、統一化が求められてもいる。

環境中で、最悪の事態に溶出しうる最大量を“溶出ポテンシャル”と呼んだ場合、この溶出ポ



テンシヤルとして廃棄物の含有量を採用すればそれはもつとも安全側の判断をすることになるが、溶出量と含有量には大きな開きがある場合が多い。van der Slootは珪酸塩や不溶性の鉱物中に取り込まれた金属は、これらが分解されるか溶解しない限り溶出しないため、実環境中での100年以内のタイムスケールでは溶出しないと考えられることから、含有量と溶出量には相関がないとしている<sup>5,6)</sup>。またBishopも酸を用いてバッチ試験を15回連続して行った後でもPbの75%、Cdの50%、Crの85%がそれぞれ試料中に残留していたと報告している<sup>7)</sup>。またセメント固化体での有効拡散係数の測定でも金属種によって差異が大きく、溶出性に違いがあることが判っており<sup>8)</sup>、含有量以外の因子が必要であることは明らかである。

このような状況を踏まえ、IAWGにより国際的に統一した溶出試験を模索するなかで検討されているのが“最大溶出可能量”(Availability, アベイラビリティ)という概念である<sup>9)</sup>。

アベイラビリティとは“不溶性ではあるが、無限量の溶媒と接触する時には最終的に可溶性となる(溶出する)量”としてCôtéらによって提案され<sup>10)</sup>、現在ではさらに、廃棄物が粉碎される、酸性の強い溶媒に長期間さらされる、といった廃棄物にとって非常に過酷な条件下において最終的に溶出する可能性のある量とされている<sup>11)</sup>。従来の溶出試験方法が埋立地の状況を模擬することを意識していたのに対し、廃棄物自身の固有の指標として捉える試みであり、直感的に理解しやすい明確な概念である。

最大溶出可能量を測定するための試験方法として提案されているアベイラビリティ試験の操作のフローチャートを図3-1に示す。またその試験条件を、他のバッチ式溶出試験と比較して表3-1に示す。本試験では、試験操作因子が溶出現象を抑制することがないように諸条件が設定されている。この各種操作因子について検討する。

表 3-1      アベイラビリティ試験と他のバッチ試験の試験条件の比較

試験法	試料粒径	L/S	溶媒およびpH	攪拌方法	攪拌時間
アベイラビリティ試験	<125 $\mu$ m	50+50	DW+硝酸 (pH 4維持)	スーター	6 時間
環告13号法	<5mm	10	DW (初期pH 5.8-6.3)	振とう	6 時間
TCLP	<9.5mm	20	酢酸緩衝液 (pH 2.88/4.93)	転倒	23時間
TVA	有姿	10	DW+CO <sub>2</sub> 吹込	攪拌	24時間
DIN 38414	<10mm	10	DISTILLED WATER	転倒	24時間

\* DWは蒸留水

試料粒径については、再現性を高め、また金属類が速やかに溶出するように125 $\mu$ m未満に設定されている。溶出量は溶出時間とも関連するが、この粒径であれば6時間の溶出時間を考慮すると金属の有効拡散係数(試料や化学種の状態による拡散抑制の効果を考慮した場合の拡散係数)が10<sup>-14</sup>m<sup>2</sup>/s以上のものは全て溶出するとされている。水中における分子拡散係数が分子の種類によらず10<sup>-10</sup>m<sup>2</sup>/s程度であり<sup>12)</sup>、セメント固化体中のそれが金属種によるが10<sup>-10</sup>~10<sup>-16</sup>m<sup>2</sup>/s程度である<sup>8)</sup>ことを考えると実環境において溶出しうる元素はほぼ全て溶出するものと思われる。

液固比はほとんどの試験が10~20程度であるのに対して、アベイラビリティ試験は100 (L/S=50を2回繰り返すシリアルバッチ試験)と大きく設定されている。これは、バッチ試験が閉鎖系であるために、溶出濃度や溶出量がカラム試験やあるいは開放系である埋立地の現状と比較して

抑制される、という指摘<sup>13)</sup>への対策であり、溶解度の影響を出来るだけ受けないように注意されたものである。同時に液固比は溶出金属を検出できるようにある程度小さくする必要があり<sup>14)</sup>、この点から言えばL/S=100はほぼ最大値であろう。またL/S=100とされたのにはもう一つ大きな理由がある。2-2で述べたように、L/Sを最終処分後の時間として捉えると、実際の最終処分地での接触溶媒量と廃棄物重量にもとづいてL/S（接触溶媒量-L/埋立廃棄物量-kg）を求めると、覆いのある埋立地ではL/Sが1に達することはまずなく、また覆いのない場合でもL/Sが3以上になることは埋立後10~15年を経過してもほとんどない<sup>15)</sup>。したがってL/S=100での溶出量は時間的には100年単位から半永久的な溶出時間に対する溶出量を与える。これがアベイラビリティ試験においてL/S=100に設定された大きな要因の一つである。

溶媒は硝酸でpHを4に維持するとされている。pH4という数値はTCLPの酢酸溶液（pH 2.88）と比較すると高いもののTCLPでは酸を新たに添加しないのに対し、アベイラビリティ試験ではpH4に維持するために常に酸を添加する試験であり、2-2で述べたように、廃棄物に与えられる酸度としては決して小さくなく、また最終的なpHの値は、TCLPよりも小さくなると考えられる。また、わが国の1986~87年度の酸性雨のpHは4.5~5.2であり<sup>16)</sup>、de GrootらはpH4は最終処分された廃棄物が実環境中で接触する溶媒としての下限であるとしており<sup>17)</sup>、実環境での溶出可能量の把握のためには十分低い値であると思われる。ただし近年問題とされることの多い陰性金属（オキソアニオン）についてはpH4のみでは、溶出可能量を低く見積もる可能性がある。As, Se, Mo, W等の陰性金属については、pHが高くなると溶出量が増加するという指摘もあるが、de Grootらは中性付近の溶出量をもっとも高くなると述べており<sup>17)</sup>、pH7で3時間、pH4で3時間それぞれ維持する方法に変更され、現在はその試験方法が採用されている<sup>6)</sup>。またIAWGは、国際的に統一した溶出試験方法として、第1段階ではpHを8に維持し、その後pH4に維持する試験も提案している<sup>9)</sup>。

攪拌方法はスターラーによっているが、試料粒径が125 $\mu$ m未満の条件下ではいずれの方法でも大きな差異はないものと思われる。pHの値を維持しつつ攪拌を行う必要性からは振とう機や転倒装置を用いるのは困難であり、スターラーもしくは回転羽を用いた攪拌が合理的であろう。

攪拌時間は6時間であり、国際的には短い方であるが、試料粒径が小さく設定されているため有効拡散係数が $10^{-14}$  m<sup>2</sup>/s以上の元素は全て溶出するとされている。むしろ、環境への影響を考えて、試験時間から試料粒径が決められていると考えられ、抽出時間が不十分のために溶出量を過小評価する可能性はほとんどないと思われる。

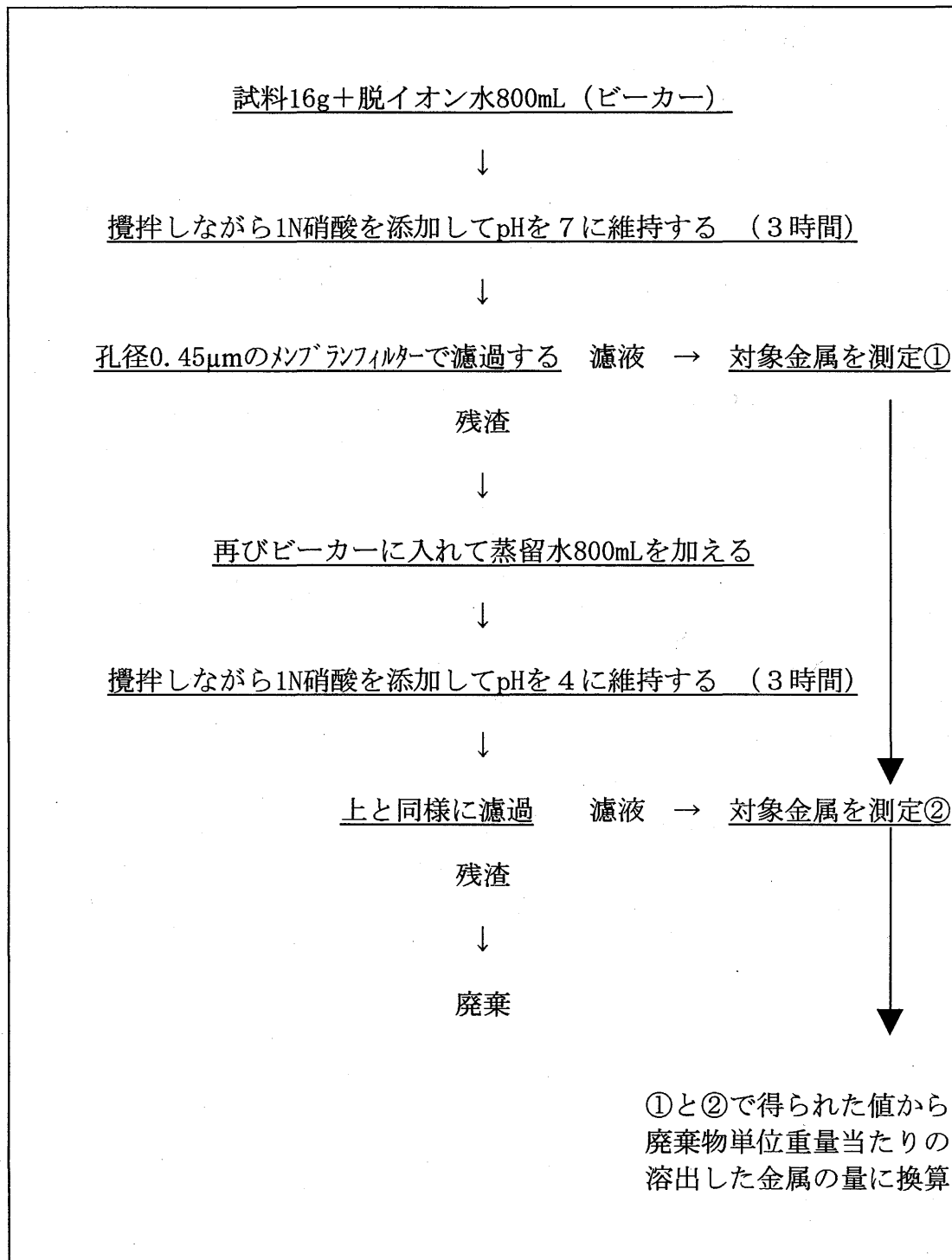


図3-1 アベイラビリティ試験の操作のフローチャート

### 3-2-2 pH依存性試験

2章でも述べたように、溶出試験の操作因子において溶媒（および結果としての溶出液）のpHは、金属類の溶出濃度に対して、最も影響の大きいものである。そこで廃棄物からの有害物質の溶出挙動を把握するためには酸性からアルカリ性にまでわたる多種の溶媒を用いた溶出試験を試みるのが望ましい。そのためには、溶媒の酸度を変えることにより、溶出液の最終pHが異なるような一連のバッチ式溶出試験を行い、異なるpH条件下での溶出濃度を把握しようというのがpH依存性試験（pH dependent test）である<sup>3, 18, 19)</sup>。この試験では有害金属の溶出濃度は閉鎖的なバッチ試験においては溶解度に支配されることを前提としており、その影響が顕著に現れるように液固比は小さめに設定されることが多い。また最終的な溶出液のpHを2～13の範囲でpHをほぼ1刻みで得られるように12種の試験が1セットとなっている。またこの試験方法は廃棄物のpH変化に対する溶出特性を把握すると同時に、アベイラビリティ試験の結果得られる溶出量が実環境中で想定しうる最悪の状況下での最大の溶出量であることを補足、確認するための試験方法であるとも言え、アベイラビリティ試験と一体のものである。

pH依存性試験は近年注目されており、多くの研究者により、その方法が模索されている（Kosson<sup>18)</sup>、Eighmy<sup>19)</sup>、貴田<sup>20)</sup>、金子ら<sup>21)</sup>）。特に、pHを調整する方法、pH調整に用いる調整剤の種類と濃度などについては、2章で述べたように多くの選択肢があるが、中でも特にpH依存性試験に特徴的なのは、振とう方法と併せた溶出液のpHを調整する方法である。

溶出液の最終pHをさまざまな値に調整するには、大きく分けて、バッチ式とpH制御式の2つの方法が考えられる。

バッチ式のpH依存性試験は、酸度の異なる溶媒をあらかじめ用意しておいて振とうし、溶出液のpH調整は行わない方法で、L/Sが等しい、操作が簡便、と言ったメリットがある。その反面、あらかじめ、酸度の異なる溶媒を事前に用意する必要がある、pHを正確に1刻みで調整することが難しく、得られるpHが片寄ってしまうことが多いため、その結果を見て、再度、溶媒の酸度を調整して再実験をしなければならないことが多い。

pH制御式のpH依存性試験は、アベイラビリティ試験でも用いられるような、pH監視自動滴定装置を用いて、溶出液を攪拌しながらpH調整剤を添加してpHを目標pHに調整するものである。したがって、pHは目標通りのものが得られるが、L/Sが異なる、特別の装置が必要である、廃棄物の形状によっては、pH電極が破損するおそれがある、などの欠点がある。また、L/Sの変動をある程度に抑えようと思えば、バッチ式ほどではないにせよ、pH調整剤の濃度を調整する必要がある。

バッチ式溶出試験とpH制御式溶出試験の利点と欠点を表3-2にまとめる。

表 3-2 バッチ式とpH制御式のpH依存性試験の利点と欠点

	バッチ式	pH制御式
L/S	全てのバッチで等しい	バッチによって異なる
溶媒の準備	12種類以上必要	2～3種類で良い
再実験	必要なことが多い	不要なことが多い
特殊な装置	不要（環告13号法と同様）	pH監視自動滴定装置が必要
溶液のpH	目標値と一致はしない	目標値に一致させられる

図3-2はpH依存性試験（図中各種記号および破線）と各国の公定溶出試験を行った結果について、横軸にpH、縦軸に溶出量をプロットしたものである<sup>3)</sup>。なお、図中には灰の金属含有量とアベイラビリティ試験の結果も併せて示してある。これを見れば明らかなように同一の試料に対して各国の溶出試験はさまざまな結果を与えるが、pHを中心に整理するとDIN 38414、AFNOR等蒸留水を溶媒とする試験はpH依存性試験のラインとほとんど同一の結果を示している。有機酸である酢酸を溶媒としたEPおよびTCLPは同一のpHと比較してやや高めの値を示すがこれは酢酸イオンが配位子となり酢酸鉛を形成して溶出量が上昇したものと思われる。いずれにせよ従来各国で公定の溶出試験法とされたバッチ式溶出試験はpHに支配されており、pHを中心に整理できることがわかる。

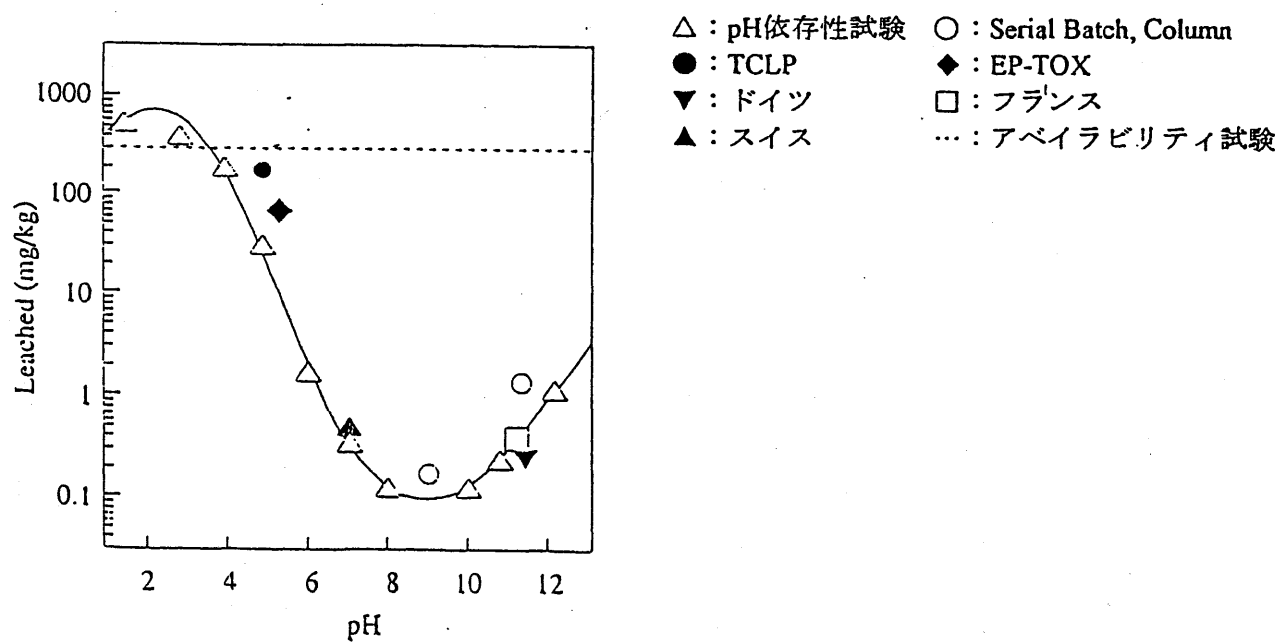


図3-2 pH依存性試験と各国の公定溶出試験<sup>3)</sup>

### 3-3 pHに支配された溶出挙動を把握する溶出試験

#### 3-3-1 実験試料

pHに支配された金属類の溶出挙動を把握し、またpH依存性試験、アベイラビリティ試験の妥当性を評価するために、3種類の都市ごみ焼却飛灰を用いてpH依存性試験、アベイラビリティ試験を行った。各飛灰の特徴と金属含有量を表3-3に示す。

表3-3 飛灰の由来と金属含有量									
飛灰	炉の種類	集塵装置	排ガス処理	含有量 (mg/kg)					
				Al	Ca	Cd	Cu	Pb	Zn
K灰	ストーカ	EP	乾式	78,600	207,000	100	570	1,370	15,000
N灰	ストーカ	EP	湿式	37,000	60,000	90	940	4,000	12,000
I灰	流動床	EP	半乾式	53,000	333,300	27	1,900	1,250	2,200

#### 3-3-2 溶出試験方法

##### (1) 環告13号法

1L容のポリエチレンボトルに試料50gと蒸留水500mLを加えて密閉した後、6時間平行振とうした。振とう後、溶出液を孔径1 $\mu$ mガラス繊維濾紙で濾過した濾液を検液とした。

##### (2) アベイラビリティ試験<sup>22)</sup>

ビーカーに試料8.00gと蒸留水400mLを入れ、マグネチックスターラーで溶液を攪拌した。pHメーターで溶液のpHを測定しながら攪拌を続け、1N硝酸を電動式ビュレットでpHが7になるまで添加し、添加量を測定しながらpH 7 $\pm$ 0.5で3時間保った。攪拌終了後15分静置した後、孔径0.45 $\mu$ mのメンブランフィルターで減圧濾過した。その後再び、濾紙、スターラーを含めて残渣をビーカーに入れ、蒸留水400mLを加えた。攪拌を開始して1N硝酸をpHが4になるまで加え、pH 4 $\pm$ 0.5で3時間保った。攪拌終了後15分間静置し、同様に濾過した。2つの濾液を混合し検液とした。

##### (3) pH依存性試験

本実験では、バッチ式のpH依存性試験を行うこととした。調整するpHの範囲については、これまでのpH依存性試験の報告例では、最終的なpHを酸性側にのみ調整した報告<sup>18)</sup>と全てのpH条件での溶出量を把握するとの考え方からアルカリ側にも調整した報告<sup>19)</sup>がある。わが国では、乾式の排ガス処理を行った高アルカリ性を示す飛灰が増加しており、その飛灰等を中心とした埋立地ではアルカリ性の浸出水に接触する可能性が高いと思われるので、本研究ではアルカリ性にも調整することとし、調整は酸性側にはHNO<sub>3</sub>を、アルカリ性側にはNaOHをそれぞれ用いた。

試料30gと溶媒150mLを1L容ポリプロピレンボトルに入れ(L/S=5)、2時間平行振とうした。溶媒の濃度を表3-4に示す。振とう後、4000rpmで20分遠心分離した後、孔径0.45 $\mu$ mメンブランフィルターで減圧濾過し、最終pHおよび溶出濃度を測定した。振とう時間ははじめ環告13号法、アベイラビリティ試験に併せて6時間としたが予備実験により2時間でもほぼ同じ結果が得られた<sup>23)</sup>ので時間短縮のため2時間とした。

表 3-4 pH依存性試験に用いた溶媒濃度

バッチNo.	添加溶媒濃度(meq/mL) †		
	K灰	N灰	I灰
1	0.00	0.5*	0.00
2	0.50	0.25*	1.00
3	0.60	0.00	1.30
4	0.80	0.05	1.50
5	1.00	0.08	1.65
6	1.08	0.12	1.70
7	1.16	0.24	1.75
8	1.30	0.48	1.90
9	1.45	0.60	2.15
10	1.55	0.64	2.30
11	1.95	0.96	2.55
12	2.40	1.60	2.80

† HNO<sub>3</sub>濃度, \*はNaOH

### 3-3-3 分析装置

本章の実験には、以下の分析装置を用いた。

- pH監視自動滴定装置      電気化学システムズ オートタイトレーター920-1
- ICP発光分光分析装置      SEIKO SPS-1500VR
- pHメータ                      TOA HM-30V
- 平行振とう装置              YAMATO Shaker SA-31

### 3-4 結果と考察

#### 3-4-1 環告13号法

3種類の飛灰からの各金属の環告13号法による溶出濃度と、溶出率（含有量に対する溶出した量の割合）を表3-5に示す。K灰とI灰は、ともに消石灰を噴霧した飛灰であり、pHは12.2と高い。一方N灰は、湿式の排ガス処理をしているためにpHは10.4であり、両者と比べて2程度の差がある。その結果、K灰とI灰からの金属の溶出挙動はよく似ており、N灰のみ異なる挙動を示している。AlはK灰、I灰と比較してN灰は100倍程度溶出している。CdはN灰のみから検出され、K灰、I灰ではともに不検出であるのに対し、Cuは逆にN灰では検出されず、K灰、I灰では低い濃度ながらも検出されている。PbはN灰からは検出されていないが、I灰では1.4mg/L、K灰では54mg/Lと、それぞれ埋立基準値の5倍および180倍程度の溶出がみられる。Znについても溶出率を比較するとK灰とI灰は同程度でありN灰のみ低い。

わが国の廃棄物処理法に基づきこれらの3種の飛灰の有害性を判断すると、Cdに関してはいずれの灰も基準値未満の溶出ししか示しておらず、非有害とみなされる。一方PbはN灰では検出されておらず、K灰、I灰では基準を大きく上回っている。すなわちCd、Pbのみに着目した場合、K灰、I灰は有害廃棄物、N灰は非有害廃棄物になる。

表3-5 環告13号法の溶出濃度と溶出率

飛灰	最終pH	上段：溶出濃度(mg/L)				
		下段：溶出率 (%)				
		Al	Cd	Cu	Pb	Zn
K	12.2	0.1	<0.004	0.027	54	5.6
		0.002	—	0.048	39	0.37
N	10.4	10.0	0.004	<0.01	<0.01	0.73
		0.27	0.049	—	—	0.061
I	12.2	0.2	<0.004	0.014	1.4	0.83
		0.0004	—	0.007	1.1	0.38
埋立基準	—	—	0.3	(3*)	0.3	(5*)

\*排水基準値

#### 3-4-2 pH依存性試験と環告13号法

図3-3(a)～3-3(e)は、pH依存性試験と環告13号法における3種の灰からの5つの元素について最終溶出液のpHに対する溶出量をプロットしたものである。また飛灰の含有量とアベイラビリティ試験の結果とについても図中で実線と破線で示した。また環告13号法の結果についても、併せてプロットした。溶出挙動の特性について以下、元素ごとに記述する。

Cdは酸性側で溶解し、アルカリ側では水酸化物の沈殿を生じる元素であるが、いずれの灰でもその特徴が顕著に現れており、いずれの飛灰でも同様の挙動を示している。pHが10より小さくなると溶出量が増加していくが、pH<6ではほぼ横這いとなる。環告13号法の結果はpH依存性試験で得られる曲線上にほぼプロットされており、N灰のみ検出されたのはN灰のpHが10.4であってわずかに検出されたのに対し、他の2つの灰ではpHが12.2とよりアルカリ側であったために溶出しなかったものと判断できる。



Cu, Pb, Znはすべて両性の金属であり、pH依存性試験の結果はいずれの飛灰でもその特徴を表していた。CuはいずれもpHが8より小さくなると溶出量が大きく増加した。アルカリ側では、pH 12での溶出量はK、I灰ではpH 7のそれと同程度、N灰ではpH 8でのそれと同程度であった。一方Pbは、いずれもpHが9～10で溶出量が最も低く、pHが酸性側、アルカリ性へ偏るにつれて溶出量は急激に増加した。しかしpHが4より小さくなると、溶出量はほぼ横這いとなった。環告13号法の結果はいずれもpH依存性試験の結果から得られる曲線上にプロットされていた。アルカリ側(pH 12)での溶出量はK灰、I灰ではpH 6、N灰ではpH 7と同程度の溶出量であった。Znは、いずれの灰でもほとんど同様の挙動を示した。pHが9より低下すると溶出濃度は直線的に増加し、pHが6より下がるとその溶出量はほぼ一定となった。pH 12における溶出量はCuと同じく、K灰、I灰でpH 7、N灰ではpH 8と同程度であった。

Alは、今回の実験では唯一、3つの灰からの溶出挙動に大きな差が生じた。一般に、Alは両性金属といわれているが、酸性側とアルカリ性側で溶出量が増加しているのはN灰のみで、その様子も顕著とは言えなかった。それよりもむしろ酸性側で溶出濃度が急激に上昇しているのが特徴的であり、これは全ての飛灰に共通して見られた。中性からアルカリ性側での挙動についてはよく分からないが、van der Slootらは、飛灰の溶出試験においてpH 6～7およびpH>11でAlがギブサイトあるいはエトリンガイトを生成して溶出濃度が急激に低下する例を報告している<sup>24)</sup>。本研究ではK灰ではそのような挙動が見られたが、他の2つの飛灰ではその現象は見られなかった。AlはCa等と反応して多くの化合物を生成するため、飛灰の組成の差異に伴う共存物質の影響により複雑な挙動を示しているものと推察される。

### 3-4-3 アベイラビリティ試験と溶出ポテンシャル

アベイラビリティ試験の目的は、最悪の状況において廃棄物から溶出する有害物質の量、すなわち溶出ポテンシャルを把握することである。今回の3つの飛灰からの5つの金属におけるアベイラビリティ試験の結果を、pH依存性試験や環告13号法の結果と比較して、その溶出ポテンシャルを適切に把握できているのかについて検討する。このために、アベイラビリティ試験が廃棄物が実環境中で接するpHにおける溶出量と比べて安全側の評価が可能か(すなわち、より高い溶出量を示すか)について考える。ここで実環境中で接触する溶媒として酸性雨を想定した場合、酸性雨のpHの下限はpH 4程度と考えられる<sup>16)</sup>。そこでアベイラビリティ試験が最大溶出可能量を測定する試験法として有効であるためには、pH 4以上のpH依存性試験の溶出量よりも高い値を示しているか否かを判断基準とする。

図3-3(a)～3-3(e)において破線で示したのが、アベイラビリティ試験によって求めた溶出量である。Alでは、pH依存性試験の予測曲線とアベイラビリティ試験の破線とは、pH 4の前後で交差した。またアルカリ側についても、アベイラビリティ試験の溶出量を上回る溶出は見られなかった。Cdは、いずれも灰でも、またいずれのpHにおいてもアベイラビリティ試験の溶出量はpH依存性試験の溶出量を上回っていた。すなわち接触溶媒のpHがいくつであってもその場合の溶出量はアベイラビリティ試験での予測値よりも小さいものになっており、アベイラビリティ試験が安全側の判断をする上で有効であることが判る。CuについてもK灰、N灰ではCdと同様のことがいえる。アベイラビリティ試験の結果を上回るのはI灰の低pH側であり、pH依存性試験でpHが5よりも小さくなるとpH依存性試験の溶出量がアベイラビリティ試験のそれを上回り、危険側の

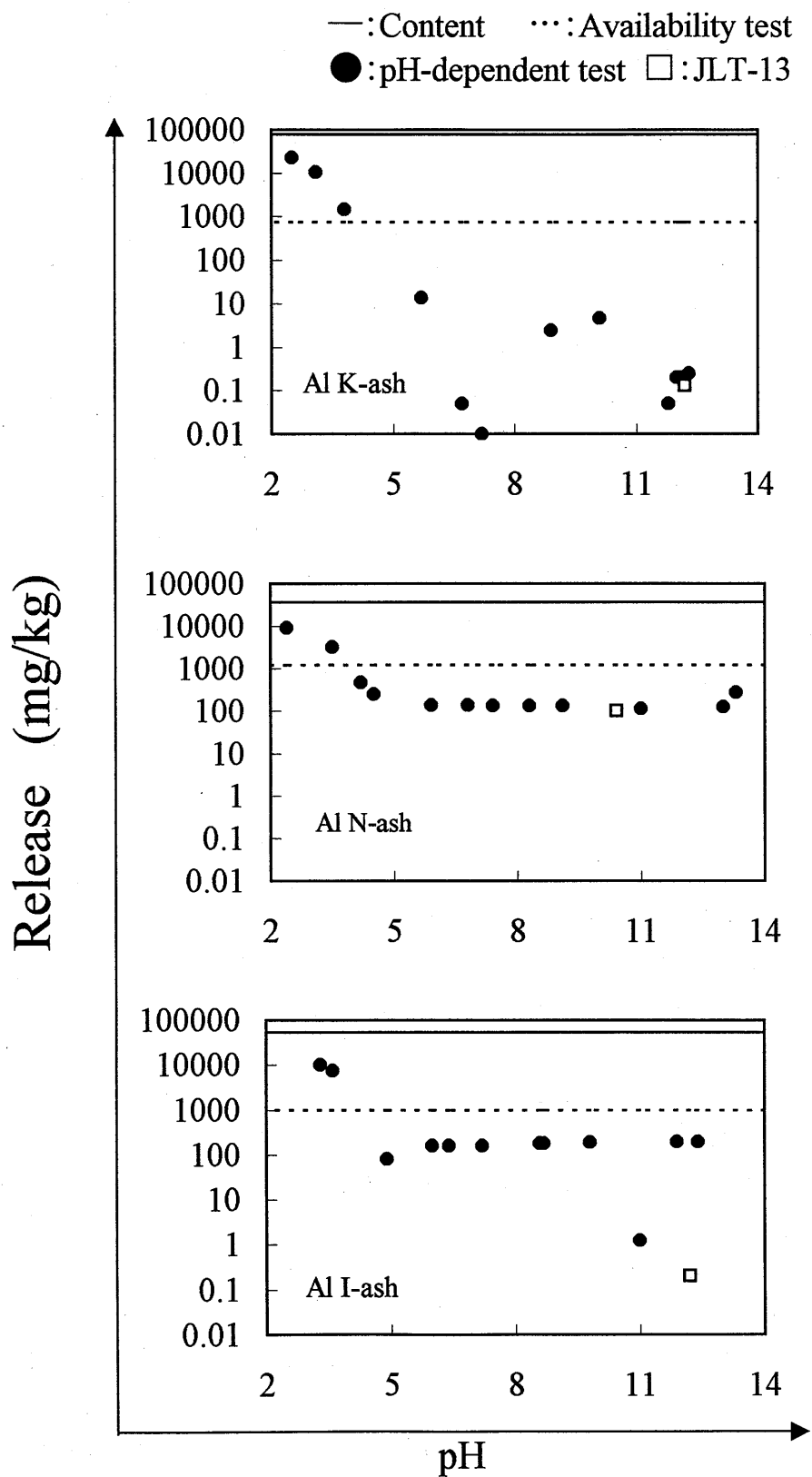


図3-3(a) 溶出液pHとAlの溶出量

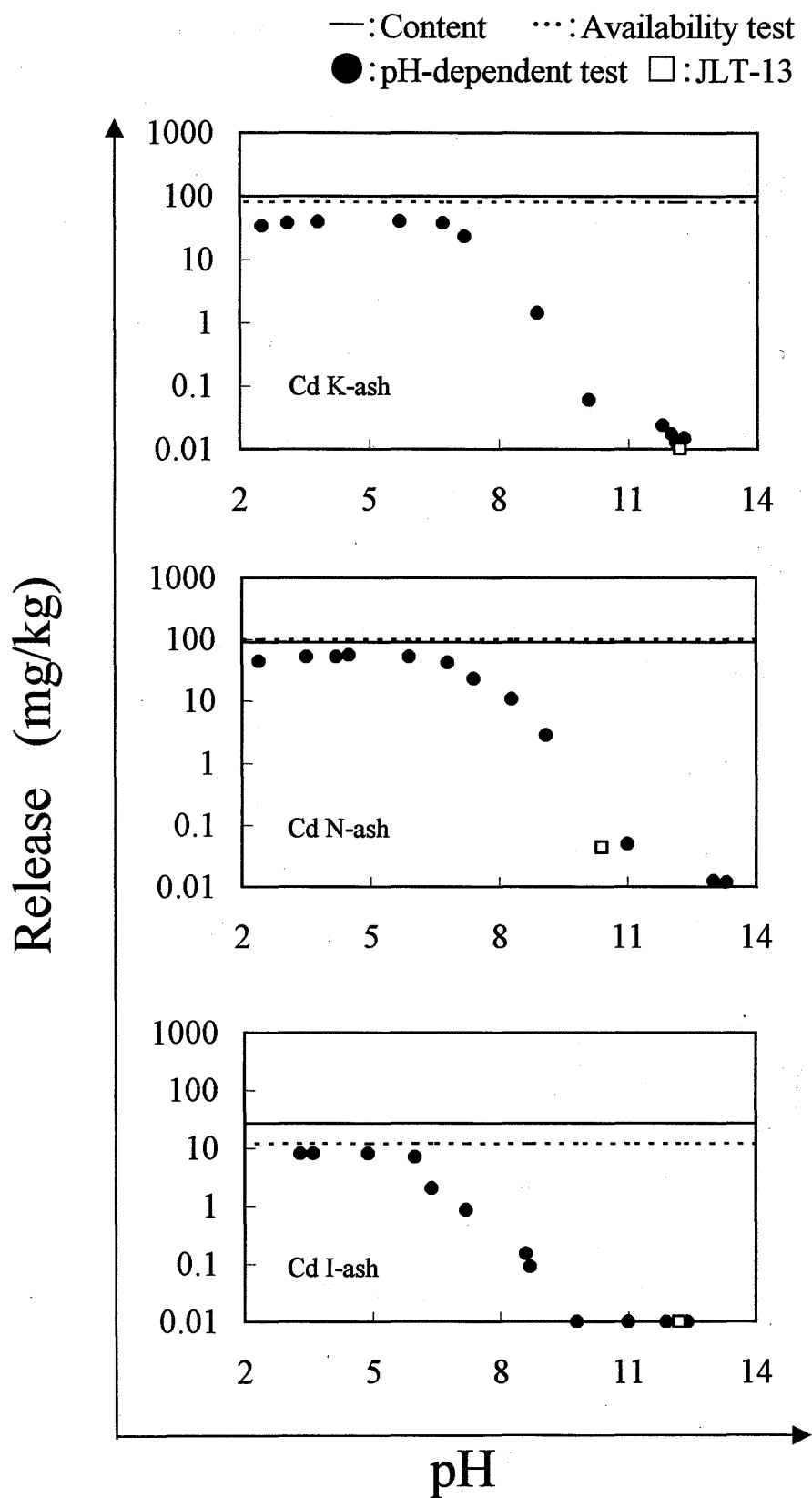


図3-3(b) 溶出液pHとCdの溶出量

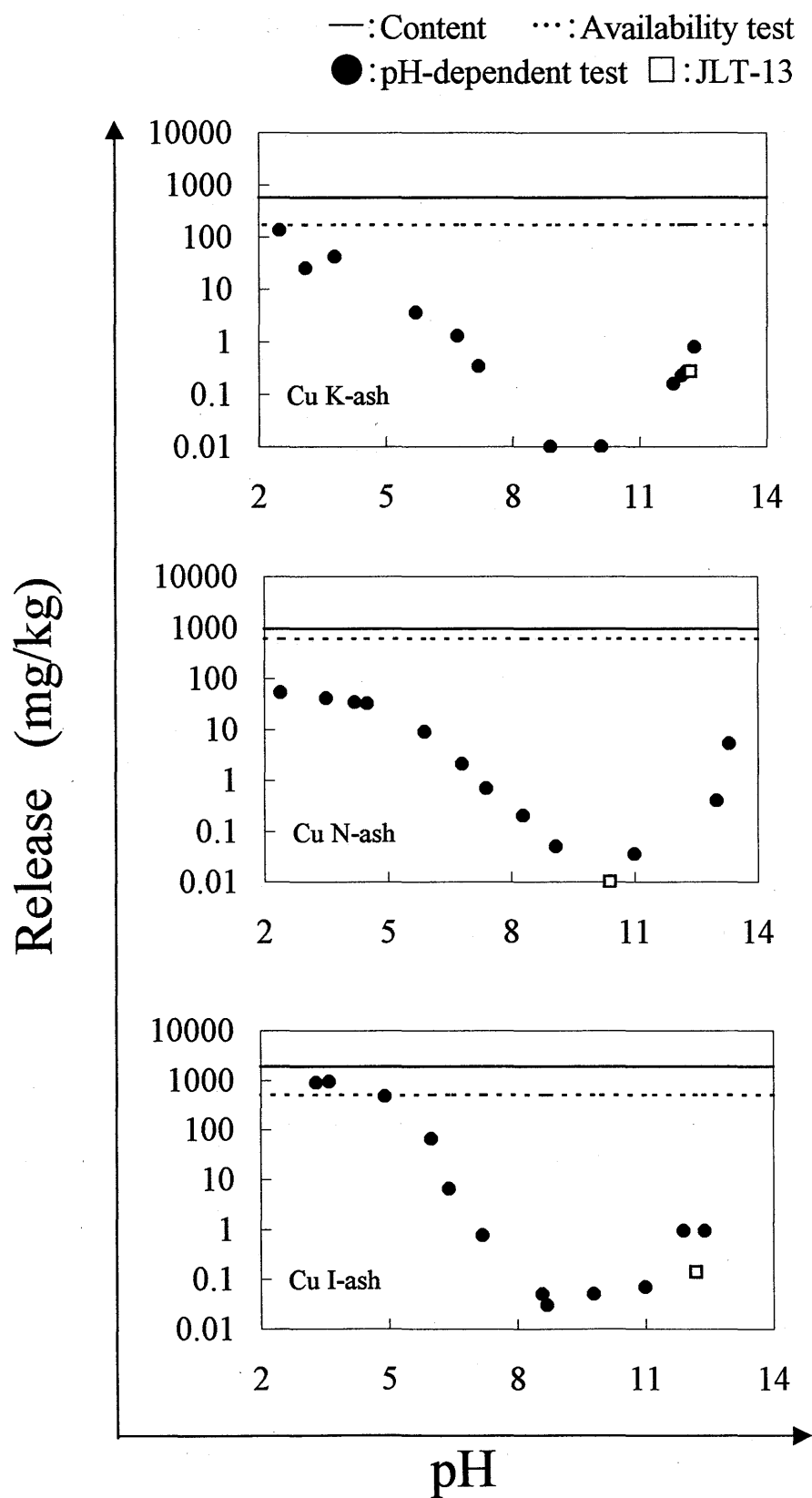


図3-3(c) 溶出液pHとCuの溶出量

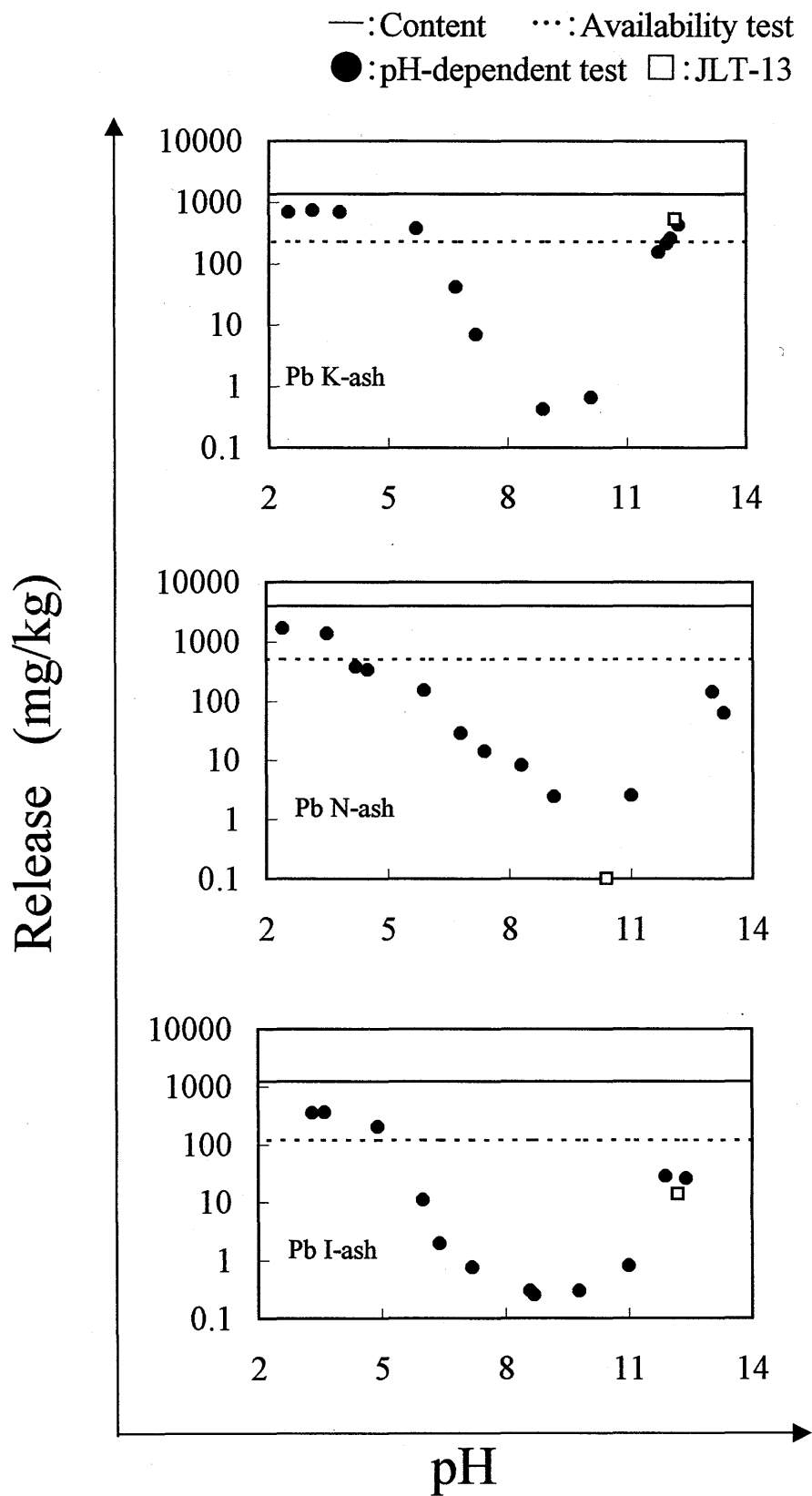


図3-3(d) 溶出液pHとPbの溶出量

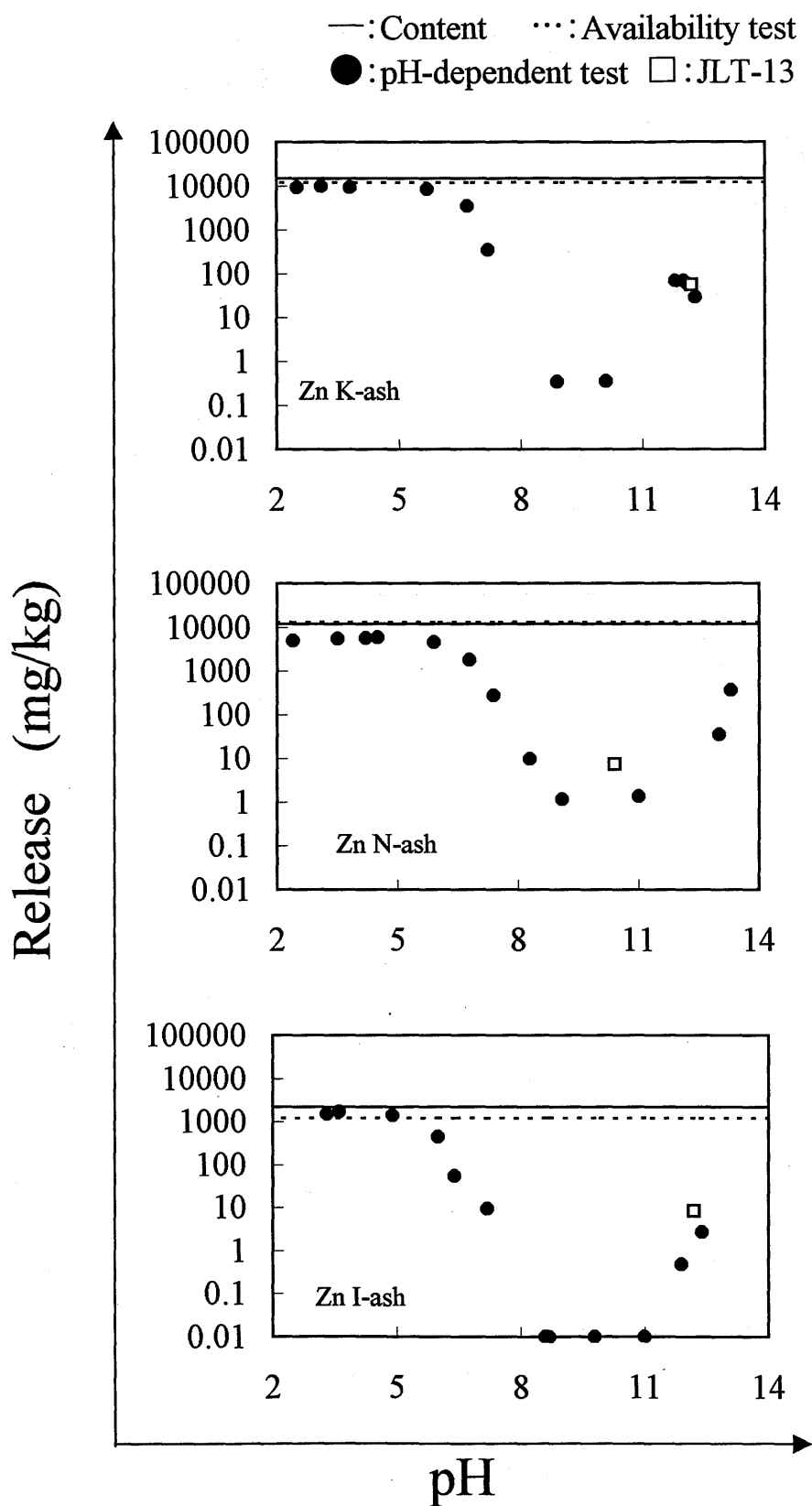


図3-3(e) 溶出液pHとZnの溶出量

判断になる可能性がある。アルカリ側については、いずれもアベイラビリティ試験の溶出量が最も高く、安全側の判断が可能であると思われた。ZnについてはK灰、N灰ではすべてのpHの条件下でアベイラビリティ試験による溶出量がpH依存性試験の溶出量を上回っており、アベイラビリティ試験の目的は達せられているものと思われた。I灰についてはpH 5前後で2つの溶出量が交差しているが、この範囲ではZnの溶出量はほぼ横這いになっており、Znの溶出量を予測する上では、大きな問題はないと思われた。

これに対しPbは他の元素と状況が異なる。N灰ではpH依存性試験の溶出量がアベイラビリティ試験を上回るのはpH<4の範囲に限られるが、K灰、I灰ではpH 6前後で2つの曲線が交差して、必ずしも安全側の情報となっていなかった。すなわちK灰、I灰に関しては、このアベイラビリティ試験はPbの溶出量を低く評価してしまう可能性があることになった。

アベイラビリティ試験の溶出量がpH依存性試験のpH 4での溶出量を下回る理由としては、前章の2-2-2のL/Sの項で述べた、イオン強度の影響、すなわち共存塩が溶解してイオン強度が増加することにより化学種の溶解度が増加した結果、pH依存性試験の溶出濃度が上昇した可能性を指摘することが出来る。本実験では、アベイラビリティ試験のL/Sは100であるのに対し、pH依存性試験のそれは5と20分の1に設定されており、可溶性塩類の高濃度の溶出を考慮すると、1~2オーダー程度の溶解度の増加が起こる可能性は否定できず、その結果、pH依存性試験の溶出濃度がアベイラビリティ試験の溶出濃度を上回ったものと考えられる。

もう一つ注目する必要があるのがK灰でのアルカリ側での挙動である。pH依存性試験や環告13号法の結果がアベイラビリティ試験よりも高い溶出の可能性を示し、アベイラビリティ試験が環告13号法で設定された溶出条件における溶出ポテンシャルを表し得ていなかった。飛灰を中心とした埋立地では、廃棄物自身が非常に多くのアルカリ成分を含有しているため、そこを通過した浸出水はpHが著しく高くなる可能性がある。これまで埋立地での廃棄物からの有害金属の溶出現象については酸性側での挙動が問題とされることが多かったが、今後乾式の排ガス処理を行った飛灰など、アルカリ成分を多く含む廃棄物が増加していくことを考えると、N灰のような中性の廃棄物もアルカリ性の浸出水に接触してアルカリ環境になり、高濃度の溶出を見せることも予測される。このような高アルカリ条件下での挙動を把握するためには、試験法としてpH13程度で抽出する段階を用意すべきとも考えられる。しかし、K灰ではpH依存性試験の溶出量がアベイラビリティ試験の結果を上回っているものの、N灰やI灰ではそうはなっていない。最大溶出可能量を把握する試験の条件を設定していく上でK灰のようなケースが一般的であるのか、あるいは例外的であるのかを見定めるためにも、今後多種の飛灰について同様の試験を試みてデータを蓄積し、場合によってはアルカリ側の挙動を考慮したアベイラビリティ試験の検討を進める必要があると考えられる。いずれにしてもPbの溶出量を過小評価するのは、Pbの有害性を考えると好ましくない。固定するpH値の選定を含めて、実環境中で接触する溶媒に対する溶出量が的確に予測できるアベイラビリティ試験の試験条件を模索する必要があるだろう。

#### 3-4-4 金属含有量と溶出ポテンシャル

図3-3(a)~3-3(e)中の実線は含有量を、破線はアベイラビリティ試験の溶出量を示す。飛灰中の金属含有量とアベイラビリティ試験の溶出量を比較すると元素により溶出のしやすさに差があることが判る。アベイラビリティ試験で溶出した金属量の含有量に対する割合を表3-6

に示す。溶出のしやすさを金属ごとに並べると、Cd、Zn>Cu>Pb>Alとなる。この差異は金属種の移動性や吸着性の差に起因するものと思われる。

表 3-6 各金属の溶出率† (%)

	Al	Cd	Cu	Pb	Zn
K灰	0.95	81.0	29.9	16.8	80.0
N灰	3.24	100	63.8	12.8	108
I灰	1.89	44.9	26.3	9.60	54.7

†アベイラビリティ試験の溶出量/金属含有量

また同じ金属種の飛灰の違いによる溶出率を比較してみると、金属種によって若干の違いはあるもののN灰は溶出率が高く、I灰は溶出率が低い傾向がある。この理由としては粒径などの物理的性状の違い、消石灰の有無やストーカ飛灰と流動床飛灰の組成の違いによる化学的組成の違い、飛灰の生成時の温度差などに起因する化学種の違いなどが考えられる。

ところで、N灰のCdおよびZnでは、アベイラビリティ試験での溶出量が含有量を超えるという、理論的には考えられない結果となった。これは、焼却飛灰中の含有量に粒径依存性があるにもかかわらず、アベイラビリティ試験を行う際、試料粒径を125μm未満に調整するために、ふるいを用いて分級したことに問題があるのではないかとと思われる。そこで、この仮定を裏付けるために、K灰、N灰、I灰を含む7種類の飛灰を用いて、Cd、Cr、Cu、Pb、Znの5元素の粒径別の含有量を調査した。各飛灰の由来を表3-7に示す。

表 3-7 実験に用いた飛灰の由来

試料名	炉形式	集塵装置	排ガス処理
K灰	ストーカ	電機集塵機	乾式
N灰	ストーカ	電機集塵機	湿式
I灰	流動床	電機集塵機	半乾式
F2灰	流動床	バグフィルタ	乾式
F3灰	流動床	電機集塵機	湿式
S2灰	ストーカ	バグフィルタ	乾式
S3灰	ストーカ	電機集塵機	湿式

表3-8に各試料を粒径125μmで分級したときの各粒子の存在割合（重量比）を示す。粒子の存在割合は飛灰により異なり、125μm未満の割合は64.1~92.9%であった。この違いは、焼却した廃棄物の性状の他、炉の焼却温度、集塵装置の違い、消石灰の混入している割合など、多くの要因によって異なるものと思われる。

表 3-8 粒径125μmで分級した時の粒子の存在割合(%)

試料	125μm以上	125μm未満
K灰	32.3	67.7
N灰	27.2	72.8
I灰	7.1	92.9
F2灰	25.3	74.7
F3灰	20.4	79.6
S2灰	11.5	88.5
S3灰	35.9	64.1



つづいて、分級する前の飛灰の金属含有量と分級した後の粒径125μm未満の飛灰の金属含有量、125μm以上の飛灰の含有量を図3-4および表3-9に示す。Cd, Cu, Zn, Pbでは、ほぼ全ての試料で、含有量は、125μm未満の試料>分級前の全試料>125μm以上の試料の順に高かった。

表 3 - 9      分級前後の各画分の含有量と全試料の含有量との差異

		K 灰		N 灰		I 灰		F2		F3		S2		S3	
		含有量	変動	含有量	変動	含有量	変動	含有量	変動	含有量	変動	含有量	変動	含有量	変動
Cd	分離前	71.0	—	128	—	23.7	—	17.0	—	20.5	—	76.1	—	300	—
	>125μm	43.0	-39.4	67.6	-47.2	9.81	-58.6	9.47	-44.3	8.89	-56.6	36.9	-51.5	208	-30.7
	<125μm	86.0	+21.1	147	+14.8	24.2	+2.1	19.0	+11.8	23.3	+13.7	74.2	-2.5	339	+13.0
Cr	分離前	129	—	154	—	114	—	182	—	178	—	54.1	—	215	—
	>125μm	117	-9.4	125	-19.0	227	+99.1	219	+20.0	207	+16.4	79.0	+46.1	217	+1.3
	<125μm	149	+16.1	164	+6.6	108	-5.6	172	-5.3	174	-2.0	51.7	-4.5	203	-5.6
Cu	分離前	453	—	948	—	1640	—	2210	—	4740	—	395	—	1820	—
	>125μm	406	-10.4	628	-33.8	1240	-24.4	1820	-17.7	2450	-48.3	404	+2.3	1250	-31.3
	<125μm	1010	+123	1210	+27.6	1840	+12.2	2470	+11.8	5560	+17.3	511	+29.4	2210	+21.4
Pb	分離前	1110	—	4530	—	944	—	778	—	1940	—	1760	—	6510	—
	>125μm	830	-25.2	2050	-54.8	242	-74.4	430	-44.7	622	-67.9	1550	-11.9	3370	-48.2
	<125μm	1290	+16.2	5400	+19.2	989	+4.8	918	+18.0	2250	+16.0	1620	-8.0	7930	+21.8
Zn	分離前	6600	—	14000	—	2260	—	3910	—	6950	—	6740	—	28000	—
	>125μm	4280	-35.2	6180	-55.9	2100	-7.1	3900	-0.3	5420	-22.0	4370	-35.2	20000	-28.6
	<125μm	8130	+23.2	17600	+25.7	2380	+5.3	4120	+5.4	7520	+8.2	6500	-3.6	28200	+0.7

\* 含有量はmg/kg, 変動は%

都市ごみ焼却飛灰中の金属の粒径分布については、これまでもいくつかの研究報告がある<sup>24, 25)</sup>。Cd, Cu, Pb, Znのような塩化物を生成して揮散しやすい元素は、細かい粒子中に、より高濃度で存在していることが報告されており、今回の分析データもこの結果を裏付けている。これに対して、Crは大粒径の粒子中に多く含まれているとの報告があり<sup>26)</sup>、やはり本結果を裏付けている。

個別の飛灰に着目すると、特にK灰の125μm未満の試料の含有量は全ての元素で、本来の含有量よりも10%以上高い値を示した（表3-9）。またCd, Pb, Cuでは125μm未満の試料の含有量が高い傾向にあり、特にK灰のCuの含有量は、本来の含有量よりも123%も高い値であった。

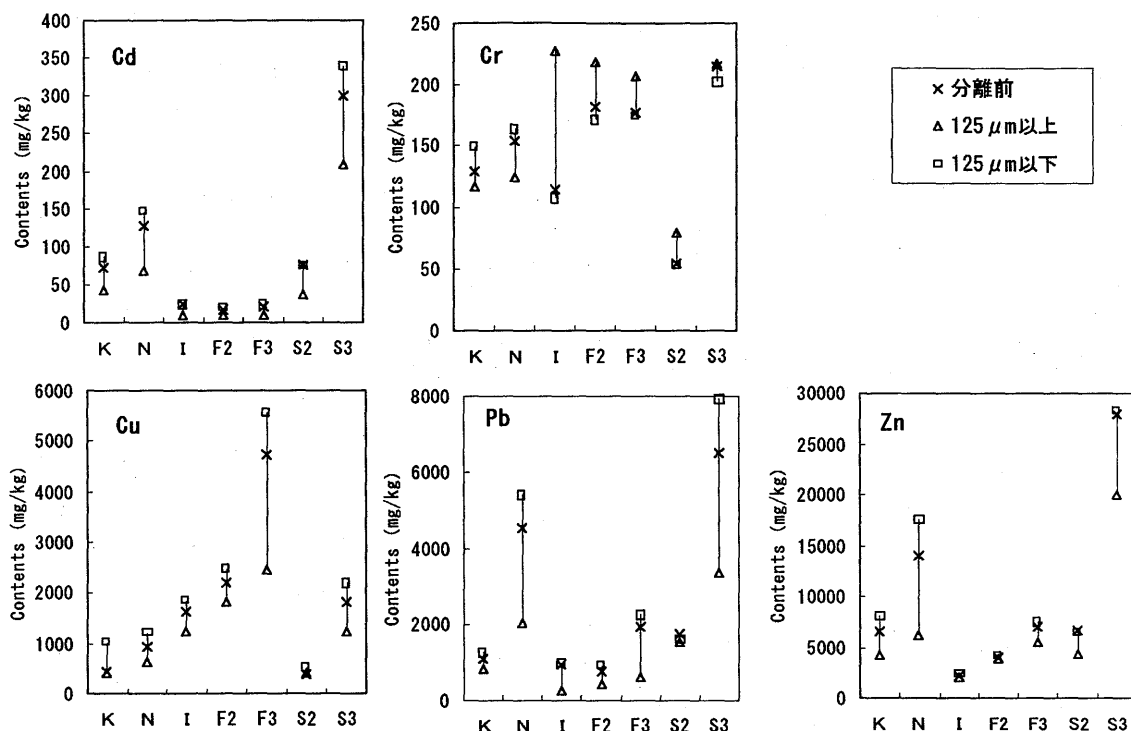


図 3-4 粒径125μmでのふるい分け前後の金属含有量の比較

このことから裏付けられるように、先の実験で、アベイラビリティ試験での溶出量が含有量を超えたのは、125μm未満の粒子を選択して使用したことにより、アベイラビリティ試験に用いた試料では本来の含有量よりも実際の含有量が高くなったことにあると考えられる。そしてZnやCdは、アベイラビリティ試験では試料に含まれている量のほぼ100%が溶出したために、アベイラビリティと含有量が逆転するという形で、問題が現れたものと考えられる。

このような含有元素の粒径分布が溶出挙動に及ぼす影響は、試験の対象金属のみにとはとどまらない。今回は5元素のみについて分析したが、例えば、飛灰の主要構成成分であるCaなども当然、本来の試料と125μm未満の粒子とでは、濃度が異なることが予想される。したがって、それらの共存物質が溶出挙動に与える影響も異なり、正確な廃棄物の溶出挙動を把握出来ないことが予想される。以上を考えると、粉体状の廃棄物に対する溶出試験を行うに当たっては、試料は有姿のままに採取し、試験に供すべきであると考えられる。

### 3-4-5 環告13号法の有害/非有害の判定とアベイラビリティ試験の溶出ポテンシャル

表3-10は各飛灰からのアベイラビリティ試験における溶出量および溶出量の大きさについて3種の飛灰の中での順位を金属ごとにまとめたものである。これによれば、いずれの金属についてもN灰からの溶出ポテンシャルが最も大きいことがわかる。3-4-1でも述べたように現在の廃棄物処理法の判定基準によればN灰はCd、Pbに関しては非有害と判定された。しかしそれは、環告13号法という1つの試験での最終検液のpHの条件下において、Pb、Cdの溶出濃度が埋立基準を下回っていたということに過ぎない。もちろん環告13号法で得られる溶出液の性状は、廃棄物自身の成分によって決定され、溶媒と接触した場合に金属の溶出が起こりにくいような溶出液が生じるというのは、その廃棄物の溶出特性の一つではあるが、バッチ試験が最終処分地の状

況を完全に反映する試験になっていない以上、実環境中では、溶出液のpHが試験条件と大きく異なる場合も想定され得る。今回の試験結果から、溶出液のpHが酸性側やアルカリ性側に振れた場合、N灰からはI灰、K灰を上回る金属類が溶出する可能性があることを示しており、現在の環告13号法による有害/非有害の判断が、実際の溶出ポテンシャルを反映していない可能性が示された。

表 3-10 各金属のアベイラビリティ(mg/kg)と3つの飛灰中の順序

	Al		Cd		Cu		Pb		Zn	
K灰	750	3	81	2	170	3	230	2	12,000	2
N灰	1,200	1	100	1	600	1	510	1	13,000	1
I灰	1,000	2	12	3	500	2	120	3	1,200	3

### 3-5 本章の結論

国際的に統一した溶出試験方法として提案されつつあるアベイラビリティ試験とpH依存性試験を3種類の都市ごみ焼却飛灰に対して行い、Al, Cd, Cu, Pb, Znを対象元素として両試験の妥当性を検討すると同時に環告13号法の問題点を検討した。本章の結論をまとめると以下のようになる。

1. pH依存性試験の結果を見ると、Alを除けば、飛灰の種類によらず同一元素はほぼ同様の挙動を示し、Cdは酸性側で、Cu, Pb, Znは酸性側とアルカリ性側で高濃度の溶出を示した。
2. アベイラビリティ試験の結果をpH依存性試験の結果と比較すると、pHが4より大きい範囲の溶出量については、アベイラビリティ試験の結果の方がほぼ大きく、アベイラビリティ試験は最大溶出可能量を把握する試験としては概ね妥当であるといえた。
3. しかしPbについては、pH依存性試験のpH 6程度の溶出量しか示さず、危険側で判断する可能性があった。この原因としては飛灰中に大量に含まれる共存塩に起因するイオン強度の影響が考えられた。また飛灰によっては、アルカリ側での溶出量を把握しきれないケースも存在した。最終処分地では浸出水がアルカリ性を示す場合も多いと考えられるので、今後はアルカリ側での挙動を中心に更なる検討が望まれる。
4. アベイラビリティ試験による溶出ポテンシャルが3つの飛灰の中で最も高い灰は、環告13号法では唯一、非有害と判定されたものであった。これより環告13号法は、pHの変動した場合の溶出ポテンシャルを適切に把握できない試験法であることが示された。
5. アベイラビリティ試験での溶出量が含有量を超える例が見られたが、これは、アベイラビリティ試験を行う際に、粒径125 $\mu$ m未満の粒子を選択的に用いた結果であった。含有量に粒径分布がある試料の溶出試験を行う際には、全量を試験に供することが原則であり、小さい粒径の試料を用いて試験をする場合には、適切に粉砕する必要がある。
6. 飛灰間での溶出量を比較したところ、金属類が溶出しやすい飛灰と溶出しにくい飛灰があることがわかった。今後、多くの種類の灰に同様の分析を試み、飛灰の由来、組成、集塵装置、排ガス処理装置などによる違いと溶出挙動との因果関係を求める必要がある。

### 3章に関連する原著論文と口頭発表リスト

#### 論文

- 酒井伸一, 水谷 聡, 高月 紘, 岸田拓郎: 廃棄物の溶出試験に関する研究ーアベイラビリティ試験とpH依存性試験ー, 廃棄物学会論文誌, Vol.6, No.6, pp.225-234 (1995)

#### 口頭発表

- 水谷 聡, 酒井伸一, 高月 紘: 一般廃棄物焼却飛灰からの金属の溶出挙動ーpHとイオン強度の影響ー, 第5回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.395-397 (1994)
- 水谷 聡, 酒井伸一, 高月 紘: 都市ごみ焼却飛灰からのCd, Pb, Sb, Znの溶出挙動, 環境衛生工学研究, Vol.8, No.3, pp.201-206 (1994)
- 酒井伸一, 水谷 聡, 岸田拓郎, 高月 紘: 溶出試験方法としてのアベイラビリティ試験とpH依存性試験の検討, 第6回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.747-749 (1995)
- 水谷 聡, 竹内和樹, 高月 紘, 酒井伸一: 都市ごみ焼却飛灰の金属類の粒径分布と溶出試験の試料粒径について, 第12回廃棄物学会研究発表会 講演論文集

### 3章の参考文献

- 1) 早川亮太: 溶出試験法と問題点, 水質汚濁研究, Vol.13, No.3 pp.155-159(1990)
- 2) van der Sloot, H.A.: Leaching behavior of waste and stabilized waste materials; characterization for environmental assessment purposes. Waste Management & Research, 8, pp.215-228 (1990)
- 3) International Ash Working Group: An International Perspective on Characterization and Management of Residues from Municipal Solid Waste Incineration, Summary Report, (1994)
- 4) 小川真佐子: 廃棄物の処理処分基準に関する研究ー廃車再生残渣を中心としてー, 京都大学工学研究科衛生工学専攻修士論文 (1992)
- 5) van der Sloot, H.A., Hoede, D., Bonouvrie, P.: Comparison of Different Regulatory Leaching Test Procedures for Waste Materials and Construction Materials, Netherlands Energy Research Foundation ECN, ECN-C-91-082 (1991)
- 6) van der Sloot, H.A.: Systematic Leaching Behavior of Trace elements from Construction Materials and Waste Materials., Proceedings WASCON 1991: Waste materials in construction. Eds. Goumans, J.J.J.M., van der Sloot, H.A. and Aalbers, Th.G., Elsevier, Amsterdam, pp.19-36 (1991)
- 7) Bishop, P.L.: Leaching of Inorganic Hazardous Constituents from Stabilized/Solidified Hazardous Wastes, Hazardous Waste & Hazardous Material, Vol.5, No.2, pp.129-143 (1988)
- 8) van der Sloot, H.A., de Groot, G.J., and Wijkstra, J.: Leaching characteristics of construction materials and stabilization products containing waste materials. In: Environmental aspects of stabilization and solidification of hazardous and radioactive wastes ASTM STP 1033, Cote, P.L. and Gilliam, T.M. Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1989, pp.125-149 (1987)
- 9) van der Sloot, H.A., Kosson, D.S., Eighmy, T.T., Comans, R.N.J. and Hjelmar, O.: Approach towards International Standardization: A Concise Scheme for Testing of Granular Waste Leachability, WASCON 1994, Environmental Aspects of Construction with Materials, Eds. Goumans, J.J.J.M., van der Sloot, H.A. and Aalbers, Th.G., Elsevier, Amsterdam, pp.453-466 (1994)
- 10) Côté, P.L. and Bridle, T.R.: Long Term Leaching Scenario for Cement Based Waste Forms, Waste

management & Research, Vol.5, pp.55-66 (1987)

- 11) Leaching characteristics of building and solid waste materials -Leaching Tests- Determination of the Availability of Inorganic Components for Leaching, Draft NEN 7341 (1993)
- 12) 国立天文台 編：理科年表 1994, 丸善 (1994)
- 13) 水谷 聡：有害廃棄物からの金属の溶出挙動－電気製鋼ダストを例として－, 京都大学衛生工学卒業論文 (1992)
- 14) 山本陽介：廃棄物の溶出試験に関する研究, 京都大学工学研究科衛生工学専攻修士論文 (1991)
- 15) van der Sloot,H.A., Piepers,O, Kok,A.: A Standard Leaching Test For Combustion Residues, Studiegroep Ontwikkeling Standard Uitloogtesten Verbrand ingsresiduen, BEOP-31 (1984)
- 16) 原 宏：酸性雨－ 第1講「酸性雨」とpH －, 大気汚染学会誌, 第26巻, 第1号pp.A1-A8 (1991)
- 17) de Groot,G.J., Wijkstra,J., Hoede,D. and van der Sloot,H.A.: Leaching Characteristics of Selected Elements from Coal Fly Ash as a Function of the Contact Solution and the Liquid/Solid Ratio, In: Environmental aspects of stabilization and solidification of hazardous and radioactive wastes, ASTM STP 1033, Côte,P.L. and Gilliam,T.M. Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp170-183 (1989)
- 18) Kosson,D.S., van der Sloot,H.A, Holmes,T. and Wiles,C.: Leaching Properties of Untreated and Treated Residues Tested in the USEPA Program for Evaluation of Treatment and Utilization Technologies for Municipal Waste Combustor Residues, Waste Materials in Construction, Eds. Goumans, J.J.J.M., van der Sloot,H.A. and Aalbers, Th.G., Elsevier, pp.119-134 (1991)
- 19) Eighmy,T.T., Ensden,Jr.,J.D., Marsella,K., Hogan,J., Domingo,D., Krzanowski,J.E. and Stanpfli,D.: Particle Petrogenesis and Speciation of Elements in MSW Incineration Bottom Ashes, Environmental Aspects of Construction with Waste Materials, Eds Gaumans,J.J.J., van der Sloot,H.A. and Aalbers,Th.G. pp.111-135 (1994)
- 20) 貴田晶子：焼却灰のpHと金属の溶出, 第4回廃棄物学会研究会研究発表会講演論文集 pp.965-968 (1993)
- 21) 金子栄廣, 山口稔：都市ごみ焼却飛灰からの重金属の溶出量に及ぼす溶出操作条件の影響, 廃棄物学会論文誌, Vol.5, No.2, pp.45-53 (1994)
- 22) Leaching characteristics of building and solid waste materials -Leaching Tests- Determination of the Availability of Inorganic Components for Leaching, Draft NEN 7341 (1993)
- 23) 岸田拓郎：廃棄物焼却飛灰に対する溶出試験法の検討, 京都大学工学部衛生工学科卒業論文 (1995)
- 24) 中塚大輔：飛灰構成元素の粒径別濃度分布に関する研究, 京都大学工学部衛生工学科卒業論文 (1997)
- 25) The International Ash Working Group: An International Perspective on Characterization and Management of Residues from Municipal Solid Waste Incineration, Final Document, Chapter 8 (1995)
- 25) 肴倉宏史, 田中信壽：都市ごみ焼却残渣溶融スラグのバッチ実験における溶出機構, 廃棄物学会論文誌, Vol. 9, No.1, pp.11-19, (1998)

## 第4章 アルカリ条件下における焼却飛灰からの金属の溶出挙動

### 4-1 はじめに

前章では、わが国の3種類の都市ごみ焼却飛灰にアベイラビリティ試験とpH依存性試験を行い、pHの変動により、金属の溶出濃度がかなり大きく変動すること、アベイラビリティ試験は、pH 4以上のpH範囲での溶出量として、ほぼ最大値を与え、最大溶出可能量を求めるという目的に対して有効な試験方法であることを確認した。しかしながら、前章の実験で、アルカリ条件下においては、アベイラビリティ試験で得られる値以上にPbが溶出する例が見られた。また、わが国の都市ごみ焼却飛灰は、近年のダイオキシン対策からバグフィルターなどを採用するとともに、乾式、半乾式の酸性ガス処理対策が進められており、結果として非常に高アルカリ性の廃棄物を多量に排出する結果となっている。これらの飛灰の酸中和容量はかなり高く、相当の長期間にわたり飛灰が高いアルカリ状態を維持することが考えられる。

そこで本章では、わが国で得られた数種の都市ごみ焼却飛灰を試料とし、酸性溶液及びアルカリ性溶液を用いたシリアルバッチ試験を行い、それぞれの飛灰の溶出液のpHおよび重金属の溶出量の変化を調べる。また、L/Sの異なるpH固定試験を行い、pHと重金属溶出量の関係およびL/Sと重金属溶出量の関係を調べる。最後に、これらを踏まえて実際の埋立地での最大溶出可能量の考え方を述べることとする。

### 4-2 実験

#### 4-2-1 実験試料

日本国内で得られた都市ごみ焼却飛灰のうち、炉形式、排ガス集塵装置、排ガス処理方法、などの差異を考慮し、代表的な性状を有すると思われる飛灰を5種類用いた。それぞれの飛灰の特徴、主な金属の含有量を表4-1に示す。

表4-1 飛灰試料の特徴と主な金属の含有量

飛灰	炉形式	集塵装置	排ガス 処理	含有量 (mg/kg)				
				Ca	Cd	Cu	Pb	Zn
A	ストーカ	EP	乾式	210,000	74	570	1,400	6,000
B	ストーカ	BF	乾式	370,000	76	410	1,900	5,500
C	ストーカ	EP	湿式	120,000	410	2,600	10,000	29,000
D	ストーカ	EP	湿式	105,000	109	500	2,900	12,900
E	流動床	EP	半乾式	330,000	27	1,900	1,300	2,200

#### 4-2-2 実験方法

##### 実験1 酸性溶液及びアルカリ性溶液を用いたシリアルバッチ試験

1 L容のガラス瓶に飛灰試料50gと酸性溶媒(0.05mol/Lの硝酸溶液、濃硝酸 4.3mLを1Lに希釈したもの：pH 1.3)を500mL加え、2時間平行振とうした。振とう後、0.45 $\mu$ mのメンブランフィルターを用いて吸引濾過し、濾液を検液1とした。残渣を再び500mLの溶媒と共にガラス瓶に入れ、2時間振とうし、同様の操作で検液2を得た。この操作を合計で10回繰り返し、最終的なL/Sを100とした。濾液はそれぞれ、pHを測定した後、ICP発光分光分析装置を用いて対象元素の濃度を測

定した。

また、湿式の排ガス処理を行っている飛灰C、飛灰Dのみについては、溶媒をアルカリ性溶媒（消石灰溶液、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  0.50 g を蒸留水に溶解して1 Lに希釈したもの：pH 12.0）とし、それ以外は同様の操作を行った実験も行った。

## 実験2 L/Sの異なるpH固定試験

1 L容のガラス製ビーカーに溶媒800mLと規定した量（L/Sの影響を見るために、80g, 26.7g, 8.0g, 2.67g, 0.80g, 0.27gの各値に設定）の飛灰試料を加えた。飛灰は、A, B, C, Eの4種を用いた。マグネチックスターラーで攪拌しながら、pHを測定し、目標pHになるように適宜、pH調整薬剤（1N  $\text{HNO}_3$ , 5N  $\text{HNO}_3$ , 1N  $\text{NaOH}$ , 5N  $\text{NaOH}$  のいずれか）を添加した。6時間攪拌を続けた後、添加した調整薬剤の添加量を記録した。30分静置した後、孔径0.45 $\mu\text{m}$ のメンブランフィルターを用いて吸引濾過し、濾液をICP発光分光分析装置を用いて分析した。分析した濃度は、最初の溶媒量にpH調整剤の添加量を加えた最終溶媒量を用いて、飛灰試料から溶出した全金属量（溶出量）に換算して以下の考察を行った。

### 4-2-3 分析装置

本章の実験には、以下の分析装置を用いた。

- |               |                     |
|---------------|---------------------|
| ● pHメータ       | TOA HM-30V          |
| ● ICP発光分光分析装置 | SEIKO SPS-1500VR    |
| ● pH監視自動滴定装置  | 大日本精機 AT-2000       |
| ● 平行振とう装置     | YAMATO Shaker SA-31 |

## 4-3 結果と考察

### 4-3-1 酸性溶媒に接触した飛灰からの溶出挙動

#### pHの変化

$\text{HNO}_3$ を溶媒としたシリアルバッチ試験のL/Sに対する最終pHの変化を図4-1に示す。これを見ると、酸性溶媒を用いた場合の溶出液のpHは、飛灰試料により、さまざまな経緯をたどることが判る。酸を中和する能力が強いB飛灰では、L/S=70までpHは12.4以上の高アルカリ状態を維持し、L/S=100の時点でもpH 8とアルカリ性を示している。これに対しA飛灰やE飛灰は、初期pHは12.3~12.6とB飛灰と同程度の強いアルカリ性を示しているもののL/S=100まで抽出した結果を見るとそれぞれ6.1, 3.2とかなり低く、最終的には中性

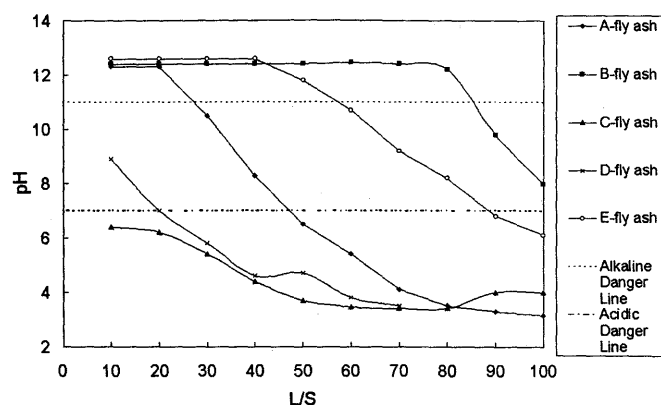


図4-1 L/Sの変化に対する溶出液のpH

飛灰（初期pHが中性から弱アルカリ性を示す灰で本研究ではC飛灰、D飛灰がそれに当たる。）と同程度の酸性を示している。溶出液の初期pHに関しては、消石灰（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）の飽和溶液のpHが12.3程度であるから、飛灰試料に含まれている $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が100%溶出するとすれば、100g中に1.5gの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が含まれていればpHは12.3を示すことになる。一方、飛灰中のCaの量は、表4-1に見られるように10%~30%程度である。これらのすべてが $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に由来するものではないが、Ca濃度にこれだけのばらつきがある以上、最終的なpHや酸緩衝能力を初期pHのみから判断することは非常に困難である。

#### 溶出濃度と溶出量

シリアルバッチ試験における溶出液のPb, Cd, Cu, Znの溶出濃度をL/Sに対してプロットしたものを各飛灰ごとにそれぞれ図4-2 (A)~4-2 (E)に示す。これらを見ると、L/Sと溶出濃度の間には、一見関係がないように思われるが、溶出液のpHを併せて考えることで説明できる。すなわち、A飛灰に関しては、Pbは初期の高濃度の溶出が徐々に低下し、しばらくはほとんど溶出を見せていないが、途中で急に高い溶出を示し、その後再び低下している。溶出濃度は2回低下しているが、その意味合いは異なる。初期の段階で溶出濃度が減少しているのは、pHが低下して中性となり溶解度の制限を受けているためである。その後もpHは低下を続けるため、再びPbが高濃度の溶出を見せる（L/S=80）が、このpHにより飛灰試料中の溶解性のPbのほとんどが溶出してしまうため、その後はpHが低下しても、溶出濃度としては低い値を示すようになる。他の金属はアルカリ性側では溶出をほとんど示さないために、L/Sが増加してpHが低下すると突然、高濃度の溶出を示し、その後溶出可能成分の減少と共に溶出濃度が低下しているものと判断できる。一方B飛灰では、pHは常に高い値を維持したため、pHに起因する溶出濃度の変化は見られず、Pbは最初に高濃度に溶出し、その後、溶出可能成分の減少とともに徐々に溶出量が低下したと考えられる。その他の飛灰に関しても同様に、溶出液のpH変化に伴う溶解度の変化と、接触溶媒の増加に伴う溶出可能成分の溶出による減少の考え方により説明することが出来る。



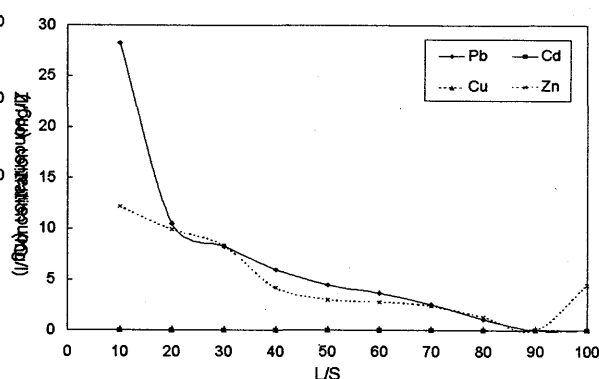
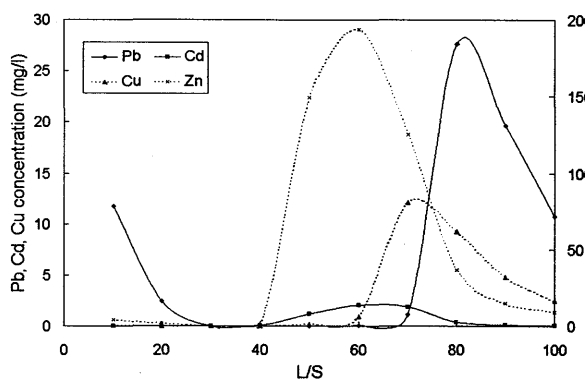


図 4-2 (A) L/Sと金属の溶出濃度 (A飛灰) 図 4-2 (B) L/Sと金属の溶出濃度 (B飛灰)

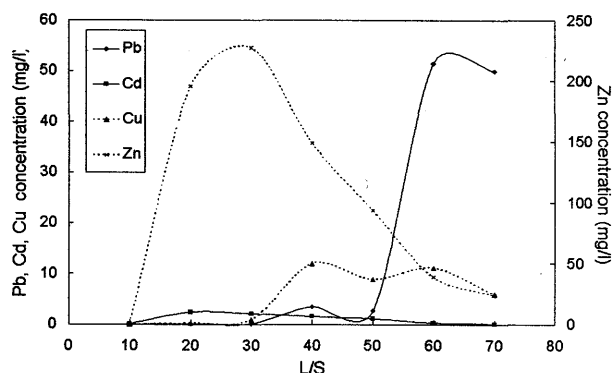
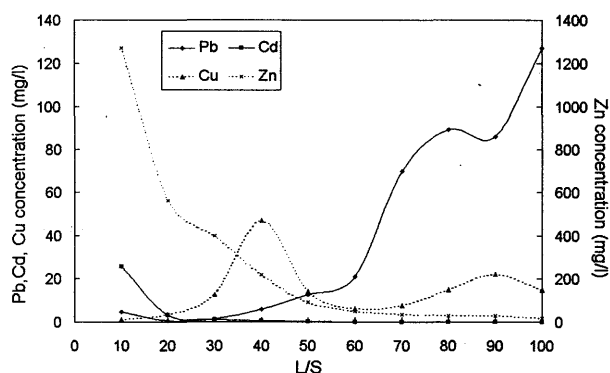


図 4-2 (C) L/Sと金属の溶出濃度 (C飛灰)

図 4-2 (D) L/Sと金属の溶出濃度 (D飛灰)

そこで、シリアルバッチ試験で得られた溶出液のpHに対して、金属の溶出濃度をプロットしたのが図 4-3 (a)~4-3 (d)である。これは、各溶出液のpHと溶出濃度のみをならべたものであり、シリアルバッチ試験の何回目の抽出操作であるのかについては考慮していない。すなわち、L/Sについては同一条件ではない。この結果を見ると、溶出液と金属濃度に関しては、何回目の抽出操作であろうと、

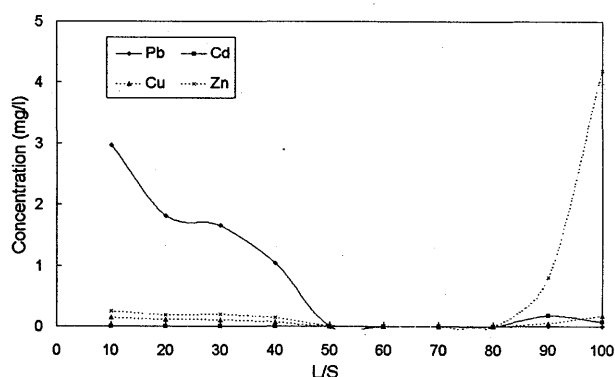


図 4-2 (E) L/Sと金属の溶出濃度 (E飛灰)

また飛灰の種類によらず、金属が高濃度に溶出するのは、溶出液のpHのみを因子として捉えられることが分かる。図 4-3 (a), (b)には、PbおよびCdの日本の埋立判定基準である0.3mg/Lを、破線で示した。これによれば、飛灰から溶出する有害金属として、PbとCdを考えた場合、その溶出液の有害性は、PbについてはpH>11とpH<4.5の領域、CdについてはpH<7の範囲において注意すべきであると考えられる。そこで、pH 11およびpH 7をそれぞれアルカリ性危険ライン、酸性危険ラインと定義する。すなわち、pHが11以上の領域およびpHが7以下の領域ではそれぞれ有害性が非常に高くなることが予想されるので、溶出試験によりその有害性を把握しておく必要があり、反対に、これらの領域での溶出挙動を把握した上で、非有害と判断されれば、その廃棄物の有害性は低いものと考えることが可能であるとする考え方である。ここで図 4-1 の中に、アルカリ

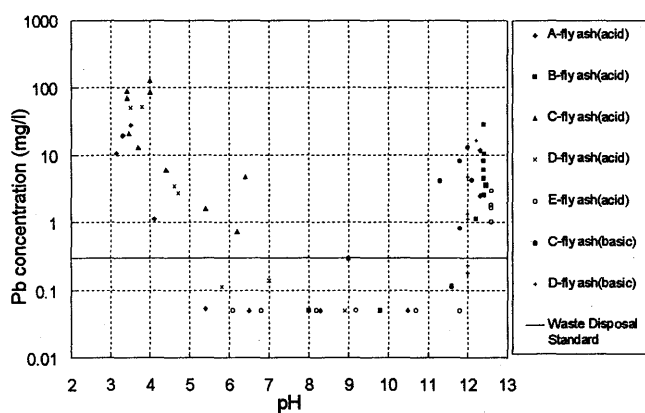


図3a 溶出液のpHとPbの溶出濃度

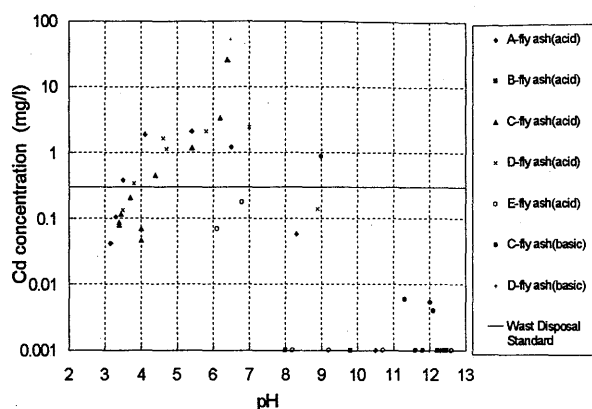


図3b 溶出液のpHとCdの溶出濃度

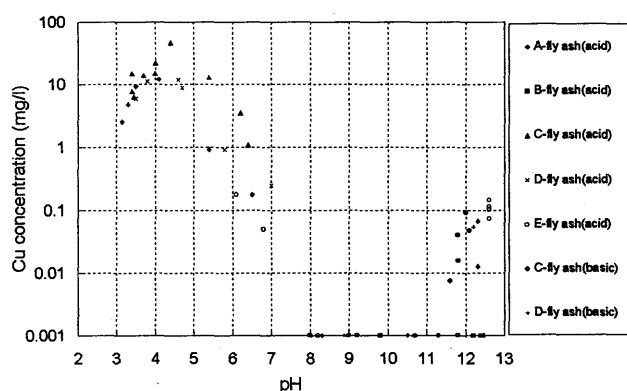


図3c 溶出液のpHとCuの溶出濃度

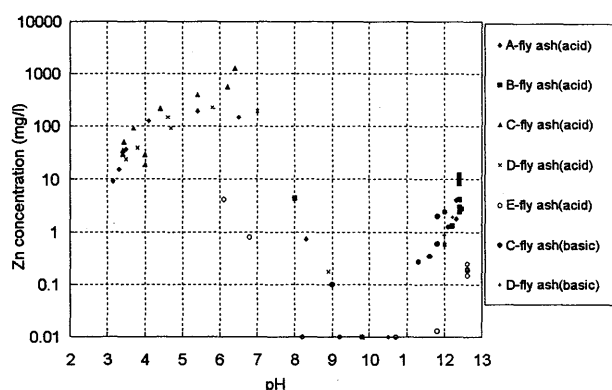


図3d 溶出液のpHとZnの溶出濃度

性危険ラインと酸性危険ラインを併せて示した。ここでアルカリ危険性ラインより高いpHの領域をアルカリ危険域、酸性危険ラインより低いpHの状態を酸性危険域とし、その間のPbやCdの溶出が起りにくい領域を中性域とすると、各飛灰からの溶出液のpHの変化は、

- (I) アルカリ危険域から中性域までのもの
- (II) アルカリ危険域から酸性域までのもの
- (III) 中性域から、酸性域までのもの
- (IV) 常に酸性域であるもの

の4つの型に分類することが出来る。

次にL/Sについて考える。最終処分地で接触する可能性のある溶媒としては、降雨が最も重要であろう。わが国の年間平均降水量は、1500～2000mm程度である。最終処分場において飛灰が10m堆積し、その時の密度が圧密されて $1\text{ g/cm}^3$ であったと仮定すれば、 $L/S=100$ とは500～700年程度の雨水との接触を意味することになる。一方、シリアルバッチ試験やカラム試験のL/Sと単一のバッチ試験のL/Sは同一の尺度として扱うことが出来る<sup>1,2)</sup>と、シリアルバッチ試験で得られる $L/S=100$ も500年単位での溶媒接触量を示すことになる。さて、ここで再び図4-1に着目する。 $L/S=100$ という数字は500年単位での溶媒量を表し、その期間は、とりあえず溶出量を把握する上では、十分な期間であると考えられる。この時、B飛灰は $L/S=80$ まで $\text{pH}>12$ を維持し、 $L/S=100$ では中性域に含まれている。したがって、現実レベルでのB飛灰からの溶出による危険性については、酸性側に注目するのではなく、アルカリ性側での挙動に注目すべきであると考えられる。これに対し、A飛灰やE飛灰は、初期のpHは非常に高く、アルカリ条件下での挙動を把握する必要があるが、溶出液のpHが比較的速やかに低下して酸性危険ラインを下回ることから、酸性条件

下での溶出挙動についても把握しておく必要があると思われる。これは、2章でも述べた酸中和容量の考え方に基づいて整理することが可能であり、本論文の8章でさらに詳しく検討する。

4-3-2 アルカリ性溶媒に接触した飛灰からの溶出挙動  
pHの変化

最終処分場において、飛灰が接触する溶媒として第一に考えられるものは雨水である。一般に雨水は空気中の炭酸ガスやNO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>などの影響を受けるために酸性を示す。さらに生ゴミや下水汚泥を栄養源とした微生物による有機酸の生成や、空気中のCO<sub>2</sub>など、実環境中で接触する溶媒はほとんど酸性のものばかりであると考えられてきた。しかしながら、近年わが国では、ダイオキシン類の抑制対策として、乾式の排ガス処理方式が採用されることも多く、酸中和容量の高い飛灰や主灰が多く発生してきており、最終処分場には、非常に強いアルカリ性を示す廃棄物が多くなってきている。

一方、飛灰と最終処分地での状況を考えると、わが国では、生ゴミとの混合埋立はほとんど行われておらず、多くの場合、飛灰と主灰のみが埋め立てられていることが多い。この事実と、高アルカリ飛灰の割合が増加していることを併せて考えると、飛灰は、最終処分地においては、他の飛灰に起因するアルカリ性の浸出水に接触する可能性が強い。そこでこれまであまり行われていないが、中性飛灰を試料としてアルカリ性溶媒を用いたシリアルバッチ試験を行った。

2つの中性飛灰に対して、アルカリ性の溶媒を用いた場合の溶出液のpHの変化を図4-4に示す。2種類の中性飛灰を用いたが、両者の結果には大きな差異が見られた。D飛灰は、アルカリ溶液に接触すると速やかにpHが上昇した。一方C飛灰は、L/S=40まではpH<12を維持した。このアルカリ添加量に対する両飛灰のpH変化の違いは、それぞれの金属含有量に起因するものと思われる。今、2価の金属を考えると

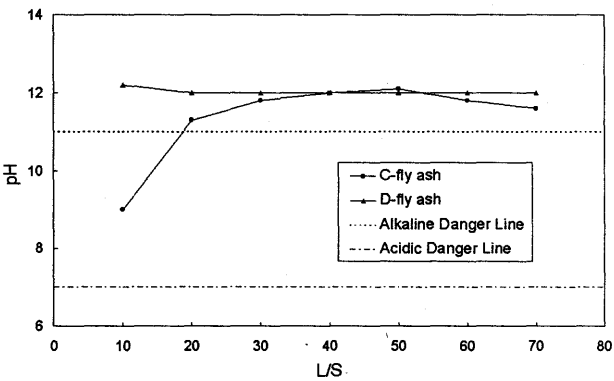
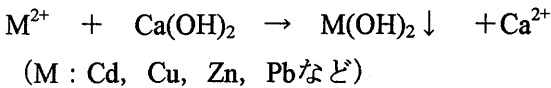
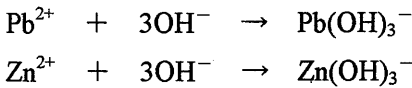


図4-4 L/Sの変化による溶出液pHの変化

方C飛灰は、L/S=40まではpH<12を維持した。このアルカリ添加量に対する両飛灰のpH変化の違いは、それぞれの金属含有量に起因するものと思われる。今、2価の金属を考えると



のように沈殿する。ただし、Pb, Znなどの両性金属は、



などの錯イオンを生成してその一部が溶解する。したがって、アルカリ性の溶液に接触した場合に、それを中和する緩衝能力と、飛灰の金属の含有量との間には相関があることが予想される。実際、C飛灰とD飛灰の金属含有量を比較すると、C飛灰が高く、この予想を裏付けていると思われる。

## 溶出濃度と溶出量

つづいて中性飛灰がアルカリ性の溶媒に接触した場合の、L/Sに対する溶出液のpHと金属の溶出濃度を図4-5(C), 4-5(D)に示す。pHが増加して前節で定義したアルカリ性危険ラインを超えるにつれ、Pbの溶出濃度が顕著に上昇していくのが分かる。これまでもアルカリ性飛灰では、酸性側よりも高濃度の溶出を見せることが指摘されることがあった<sup>3)</sup>が、中性飛灰からの金属の溶出については酸性側の挙動のみが注目されていた。これは実環境中での接触溶媒として、ほとんどの場合、酸性雨に代表される酸性溶媒が想定されているからである。しかし前述したように最終処分地のような一定の管理下においてアルカリ飛灰の埋立が増加している状況では、アルカリ状態での中性飛灰の挙動についても注意を払っていく必要があると考えられる。

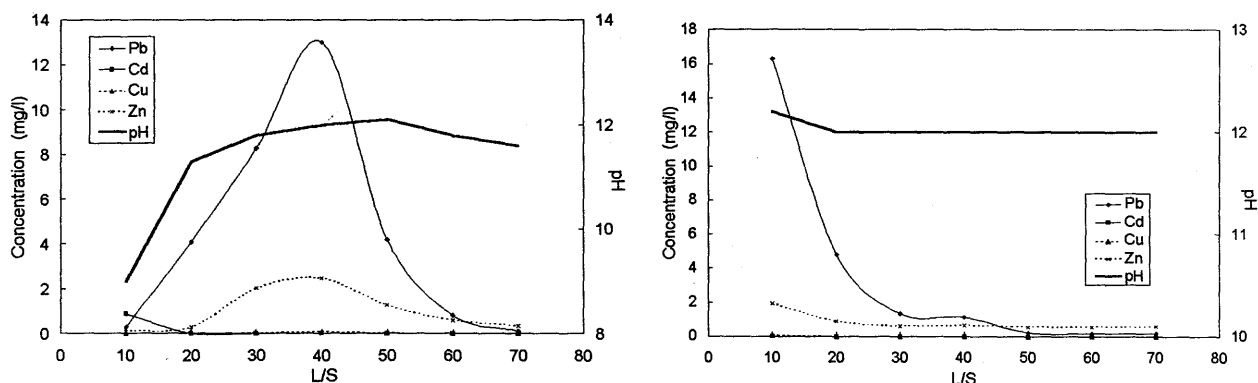


図4-5 (C) 溶出液pHと金属の溶出濃度(C飛灰) 図4-5 (D) 溶出液pHと金属の溶出濃度(D飛灰)

### 4-3-3 L/Sの変化と溶出量

#### pHと溶出量の変化

B飛灰からのPb, Cd, Cu, Znの溶出量をL/Sに対してプロットしたものを図4-6(a)~図4-6(d)に示す。以下金属ごとに考察する。

Pbについては、pH 2での溶出量はL/Sによらず常にpH 4, 12.3でのそれを上回った。特にL/S=100, 300では3倍から10倍近かった。pH 2, 12.3ではL/S=300, 1000, 3000では、溶出量はともに横這いとなった。しかし両者の溶出量には2倍程度の開きがあった。これに対して、pH 4ではL/S=3000でも、まだ増加していた。またpH 4と12.3の溶出量を比較すると、L/Sの低いところではアルカリ側での溶出量が高く、L/S=1000, 3000では酸性側での溶出量が高かった。

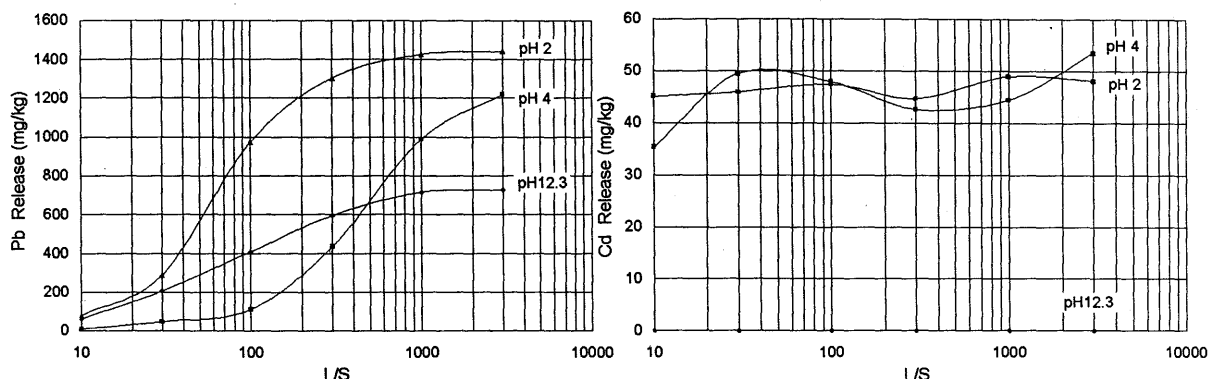


図4-6 (a) L/Sに対するPbの溶出量

図4-6 (b) L/Sに対するCdの溶出量

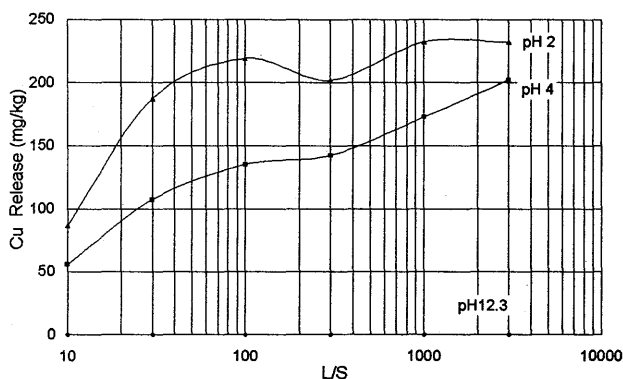


図6c L/Sに対するCuの溶出量

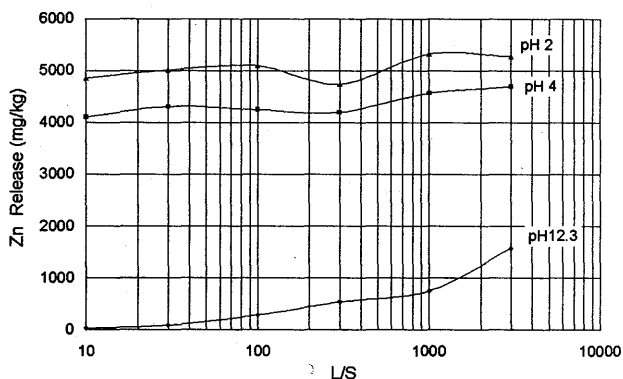


図6d L/Sに対するZnの溶出量

Cdについては、飛灰の種類によらず、pH 12.3では全く溶出しなかった。またpH 4であっても2であっても溶出量はほぼ同じであった。

CuもpH 12.3ではほとんど溶出しなかった。酸性側での溶出量を見ると、pH 4での溶出量はL/Sの増加と共にかなり急激に増加し、L/S=100での溶出量はL/S=3000での溶出量の1/2～1/5倍程度であった。

ZnもCd、Cuと同様にpH 12.3ではその溶出量は酸性側に固定した場合と比べて抑制されていた。また、酸性条件下では、L/Sの影響はあまり現れなかったのに対し、pH 12.3ではL/Sの増加とともに溶出量が著しく増加した。L/S=100ではアルカリ条件下での溶出量は低く、pH 4とpH 12.3での溶出量を比較すると15～50倍程度の開きが生じていた。

また、L/S=100でのpH 4とpH 12.3での各金属の溶出量を比較すると、PbのみがpH 12.3での溶出量が高かった。3章で議論したオランダで採用されているアベイラビリティ試験<sup>4)</sup>はpHを7と4に維持して抽出をするが、Pbに関してはアルカリ条件下での溶出量に注意する必要があることが、この結果からも示されたと考えられる。

### L/Sの変化とアベイラビリティ

あるpHに固定した抽出条件下での溶出量を、L/Sの変化に対して見ると、PbとCuの溶出量はL/Sの増加と共に増えていく傾向があった。CdとZnについてはその溶出量はほぼ横這いであるが、これはL/Sが低くても溶出可能な量がほご溶出してしまうからであると思われる。ここでL/Sを大きくした場合の、溶出量の変化とアベイラビリティについて考察するために、純粋な系でのPbの溶解濃度を把握する試験として、飛灰ではなく純物質であるPbSO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaClの混合物を試料に用いてL/Sの異なるpH固定抽出試験

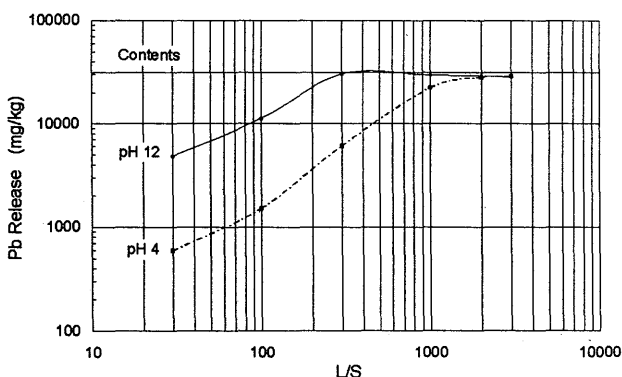


図4-7 pHを固定した場合のL/SとPbの溶出量

を行った（図4-7）。L/Sの増加と共に溶出量は増加するが、L/Sの低い場合にはpHが異なると、両者の溶出量には差が生じている。しかしL/Sを大きくすることにより両者は近づき、最終的には含有量に漸近することが分かる。このように重金属の溶出が化学的な溶解平衡のみに支配されているとすれば、理論的には、無限量の溶媒に接触すれば可溶性の金属類は完全に溶解し、その結果、接触溶媒のpHによらず実験で得られる溶出量は同一の値となるはずである（もちろん実際には、検出下限との兼ね合いからおのずと限界が存在する）。しかしながら今回の飛灰の実験では、pHが異なると最終的な溶出量は異なっていた。これは、飛灰の溶出試験における金属の溶出挙動が溶解平衡以外の因子の影響を受けていることを示唆していると言えよう。

#### 4-3-4 アベイラビリティ試験の問題点

アベイラビリティ試験の目的は、溶出試験の操作因子によって抑制されることなく、試料の最大溶出可能量を把握することにある。しかし今回我々が行った2つの実験から、IAWGによって提案されている現行のアベイラビリティ試験方法では、特にPbに着目する限り、2つの理由により過小評価する可能性があることが示唆される。

一つは、溶媒とpHである。都市ごみ焼却飛灰を受け入れる最終処分場のような場所では、浸出水のようなアルカリ性の強い溶媒に接触する可能性があるが、本実験により、Pbの溶出については、アルカリ性溶液は、条件によっては酸性溶媒よりも強い抽出能力を持つことが示された。

近年、埋立処分された廃棄物は、処分後も一定の管理下において適切に管理することが、求められている。この観点から言えば、重金属類の溶出を促進する因子は極力排除し、都市ごみ焼却飛灰のような重金属含有量の高い廃棄物と有機物は可能な限り分けて埋め立てる、あるいは飛灰を集塵装置で回収した後に、酸性排ガスを処理し、その後段で未反応の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等のアルカリ成分を回収するなどの対策により、重金属濃度の高い飛灰とアルカリ成分を分別捕集して、埋め立て時には、これらが混合しないようにする等、最終処分する前の段階で対策をしていくことが望まれる。しかしながら、有機物の混入は管理方法により避けられる可能性があるが、アルカリ成分と飛灰は現状では混合せざるをえず、そのために発生するアルカリ飛灰や、それ自身がアルカリ性である焼却灰により埋立地がアルカリ化するおそれは十分にあると考えられる。これらのことを考慮すると、アベイラビリティ試験はアルカリ条件下での挙動についても考慮するべきであると思われる。

もう一つは、L/Sである。今のアベイラビリティ試験はL/S=50を2回繰り返す溶出試験であり、最終的なL/Sは100であるが、今回のL/Sを変化させた実験からも明らかなように、PbやCuに関しては、L/S=100は、決して十分に大きな溶媒量とは言えない。2章でも述べたように、埋立地での接触降水量から考えると、L/S=100は数百年オーダーを意味するとの指摘がある<sup>5)</sup>が、最大溶出可能量の把握という観点からは、アルカリ性での抽出操作を加えるとともに、L/Sを大きくする対策は検討の余地があるものと思われる。

#### 4-4 本章の結論

わが国では、乾式・半乾式の排ガス処理によってアルカリ性の強い都市ごみ焼却飛灰が増加していることを踏まえ、酸性溶媒及びアルカリ性溶媒を用いたシリアルバッチ試験により、高アルカリ飛灰の溶出挙動と高アルカリ飛灰に起因するアルカリ性の浸出水による中性飛灰の溶出挙動を調査した。また、L/Sの異なる状況下でのpH制御試験を行い、L/SとpHの溶出現象への影響を調査し、アベイラビリティ試験の試験条件について検討した。本章で得られた結論は以下の通りである。

1. 酸性溶媒を用いたシリアルバッチ試験を行ったところ、溶出液のpH変化は、飛灰によってさまざまであり、長期的なpH変化については、初期pHのみでは判断できなかった。また、かなり強い酸性溶媒に長期間接触してもその溶出液が高アルカリ状態を維持する飛灰もあり、その飛灰からは高濃度のPbの溶出が続いた。
2. アルカリ状態でPbが溶出した飛灰でも、酸性状態になると再びPbが溶出することがあった。
3. アルカリ性溶媒を用いたシリアルバッチ試験を行ったところ、飛灰の元のpHはそれほど高くなくとも、アルカリ性の溶媒に接触すると溶出液のpHは比較的速やかに上昇し、それに伴いPbやZnの溶出濃度は高くなる現象が見られた。
4. L/Sの増加に伴う金属の溶出濃度の曲線は、金属種や飛灰によりさまざまであったが、溶出液pHによる溶解度の制約と、低pHでの可溶性成分の減少の2点により、ほぼ説明できた。
5. 金属の溶出濃度に関しては、pHの影響が大きく、L/Sの影響は小さかった。
6. 各飛灰に対し、10から3000までの6段階のL/Sの下で、pHを12.3、4、2に固定した溶出試験を行い、溶出挙動を把握すると共に、pHとL/Sを考慮した場合の飛灰からの最大溶出可能量の把握を試みた。Pb、CuはL/Sの増加と共に溶出量が増加する傾向があり、L/S=100は最大溶出可能量を把握するためには不十分であると思われた。また特にPbに着目すると、L/Sの低い範囲ではpH12.3での溶出量がpH4での溶出量を上回り、アルカリ条件下での溶出量に注意する必要があると思われた。
7. 都市ごみ焼却飛灰からのPbの最大溶出可能量を把握するためには、pH、L/Sの双方の観点から、第1段階としてアルカリ条件での抽出操作を加えることも検討されるべきであると考えられる。

本章で述べたアベイラビリティ試験の問題点は、本実験に用いた5種の飛灰のデータに基づいたものである。今後はさらに飛灰試料の数を増やして、設定条件の選択基準を確立する必要がある。また本実験では、対象金属としてPb、Cd、Cu、Znの4種のみについて検討したが、As、Se、Sbなどをはじめとする陰性金属についても調査をしていく必要がある。さらに、溶出原理については、溶解平衡以外の要因も影響を与えていることが示唆されたので、今後は、吸着現象などの要因についても調査していく必要があると考えられる。

## 4 章に関連する原著論文と口頭発表リスト

### 論文

- Satoshi Mizutani, Tsuneyuki Yoshida, Shin-ichi Sakai and Hiroshi Takatsuki: Release of Metals from MSWI Fly ash and Availability of Alkali Condition, Waste Management, Vol.16, No.5/6, pp.537-544 (1996)

### 口頭発表

- 水谷 聡, 吉田恒行, 酒井伸一, 高月 紘: アルカリ条件下での鉛の溶出挙動とアベイラビリティ, 第17回全国都市清掃研究発表会講演論文集, pp.232-234 (1996)
- 水谷 聡, 吉田恒行, 酒井伸一, 高月 紘: アルカリ飛灰からの金属溶出量とアベイラビリティ, 第7回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.858-860 (1996)
- 水谷 聡, 吉田恒行, 酒井伸一, 高月 紘: アルカリ条件下での飛灰からの重金属の溶出挙動, 環境衛生工学研究, Vol.10, No.3, pp.182-187 (1996)
- Satoshi Mizutani, Tsuneyuki Yoshida, Shin-ichi Sakai, Hiroshi Takatsuki,: Release of metals from fly ash and availability in alkali condition, Seminar on Cycle and Stabilization Technologies of MSW Incineration Residue, pp.197-207, March 5-8, Kyoto (1996)

## 4 章の参考文献

- 1) van der Sloot, H.A. : Systematic Leaching Behavior of Trace Elements from Construction Materials and Waste Materials., Proceedings WASCON 1991: Waste materials in construction. Eds. Goumans,J.J.J.M., van der Sloot, H.A. and Aalbers, Th.G., Elsevier, Amsterdam, pp.19-36 (1991)
- 2) van der Sloot, H.A. and Kosson D.S. : Leaching Tests as a Tool to Evaluate the Potential for Utilization of Waste Materials, Paper presented at the Second International Conference on Energy and Environment, November 1-5, Prague, (1994)
- 3) The International Ash Working Group :An International Perspective on Characterisation and Management of Residues from Municipal Solid Waste Incineration, Final document (1995)
- 4) Leaching characteristics of building and solid waste materials - Leaching Tests - Determination of the Availability of Inorganic Components for Leaching, Draft NEN 7341 (1993)
- 5) van der Sloot,H.A., Piepers,O, Kok,A.: A Standard Leaching Test For Combustion Residues, Studiegroep Ontwikkeling Standard Uitloogtesten Verbrand ingsresiduen, BEOP-31 (1984)



## 第5章 空気中の二酸化炭素の溶出挙動への影響

### 5-1 はじめに

わが国の廃棄物焼却炉から発生する焼却灰（主灰）や乾式の排ガス処理された飛灰の多くは、アルカリ度が非常に高く、最終処分に先立って行われるバッチ式溶出試験（環告13号法）では、溶出液のpHは12以上を示し、Pbが高濃度で溶出する場合が多い。それらを踏まえて前章では、焼却飛灰が高いアルカリ性を示すことに注目して、アルカリ条件下での溶出挙動と強い酸と接触しても長期にわたり高いアルカリを維持する灰が存在することを確認した。また、それを踏まえアルカリ条件下でのアベイラビリティについても述べた。しかしその一方で、実際の埋立地や最終処分場の浸出水、大型カラム試験の溶出液のpHとして報告されているものは、おおむね中性のものがほとんどである。この実験室の溶出液pHと現場での浸出水pHの違いは、しばしば指摘されており<sup>1,2)</sup>、理由の解明が求められている。

浸出水が中性を示すということは、埋め立てられた廃棄物が中性化している、廃棄物はアルカリ性（もしくは酸性）であるが、浸出してくる過程で（土壌や廃棄物中で）中性化されている、浸出後、pHを測定されるまでの過程で中性になっている、の3つの場合が考えられる。しかし、実際の浸出水が中性を示しているときに、その廃棄物のpHに言及した研究例は少ない。

ところで、最終処分後の廃棄物の中和現象を考える場合には、まず第一に酸性雨が指摘される。しかしながら酸性雨の多くは、硝酸や硫酸性の酸性溶液であり、そのpHは確かに低い、酸度は決して高いものではない。むしろ、最終処分後の廃棄物や浸出水など、アルカリ性の強い物質に対しては、長期的な酸度と言う観点からは、空気中の二酸化炭素（以下、本論文ではCO<sub>2</sub>とする）の影響が大きいのではないかと考えられる。

そこで本節では、まずアルカリ性溶液が空気中に放置されたときに、空気中のCO<sub>2</sub>と接触した時に、どのようなpH変化を示すのかについて検討した。またその結果を踏まえ、埋立地を模擬した上で、大気中のCO<sub>2</sub>との接触を制限した小型のカラム試験を行い、カラム試験での浸出水pHにおけるCO<sub>2</sub>の影響について検討した。

## 5-2 空気中のCO<sub>2</sub>の溶出挙動への影響を見るための実験

### 5-2-1 実験試料

本実験には、都市ごみ焼却飛灰（ストーカ炉から得た乾式排ガス処理されているバグフィルター灰）、焼却主灰（含水率32.9%）、混合灰（両者を質量で1：4の割合で混合したもの）を用いた。試料の各種成分の含有量を表5-1に、環告13号法の結果を表5-2に示す。飛灰、焼却主灰とも環告13号法の溶出液はpH 12以上の強いアルカリ性を示し、飛灰からはPbが埋立基準値（0.3mg/L）を大きく超えて溶出しているほか、Znの溶出濃度も比較的高い。焼却主灰からはPbやZnは溶出せず、飛灰と比較してCuやAlの溶出濃度が高くなっている。混合灰は、飛灰と焼却主灰の溶出性をそれぞれ反映したものとなっているが、飛灰と比べ、Pbの溶出濃度が約14分の1、Znの溶出量が約8分の1になっており飛灰と焼却灰の混合割合から考えてもやや低い。

表5-1 試料中の金属含有量

	飛灰	主灰	混合灰
Ca	366,400	130,000	177,280
Mg	5,320	1,330	2,130
Fe	3,020	2,590	2,680
Al	18,700	58,800	50,780
Si	14,300	199,200	162,220
Na	23,440	18,500	19,490
K	32,600	10,800	15,160
Cl	76,200	8,570	22,100
Pb	1,920	240	570
Cd	76	15	27
Cu	410	2,550	2,120
Zn	5,470	4,020	4,310

表5-2 環告13号法の結果

	飛灰	主灰	混合灰
pH	12.7	12.4	12.7
Pb	23.6	<0.05	1.71
Cd	<0.01	<0.01	<0.01
Cu	0.13	0.95	0.56
Zn	7.48	<0.05	0.92
Al	0.62	27.4	0.21

### 5-2-2 実験方法

#### アルカリ性溶液に対する空気中でのエイジング試験

焼却残渣の溶出液が空気中の二酸化炭素によって中和されるのに要する時間、中和時間に影響を与える因子、平衡時のpHなどを調べるためのエイジング実験を行った。まず、溶液試料と空気の接触面積と中和されるまでの時間の関係を調べる実験をおこなった(Exp.1a)。図5-1に示すような空気との接触面積の異なる容器を用意し、それぞれに試料を500mL入れた。図中で、Aは試料の空気との接触面積を示す。またV/Aは、比表面積の逆数であり、本実験では、いずれの形状の容器も試料の深さは均一になるため、試料を入れた場合の試料の深さと一致する。Ca(OH)<sub>2</sub>溶液、NaOH溶液、混合灰の環告13号法溶出液（以下、混合灰溶出液）、混合灰10gと蒸留水500mLの混合液（以下、混合液）の4種の溶液試料を、500 mLずつ入れて室内に静置し、pHメーターを用いて経時的に試料溶液のpHの変化を調べた。実験期間中に蒸発する水分については、適宜、蒸留水を補い、濃度と溶液量を均一に保つように心がけた。

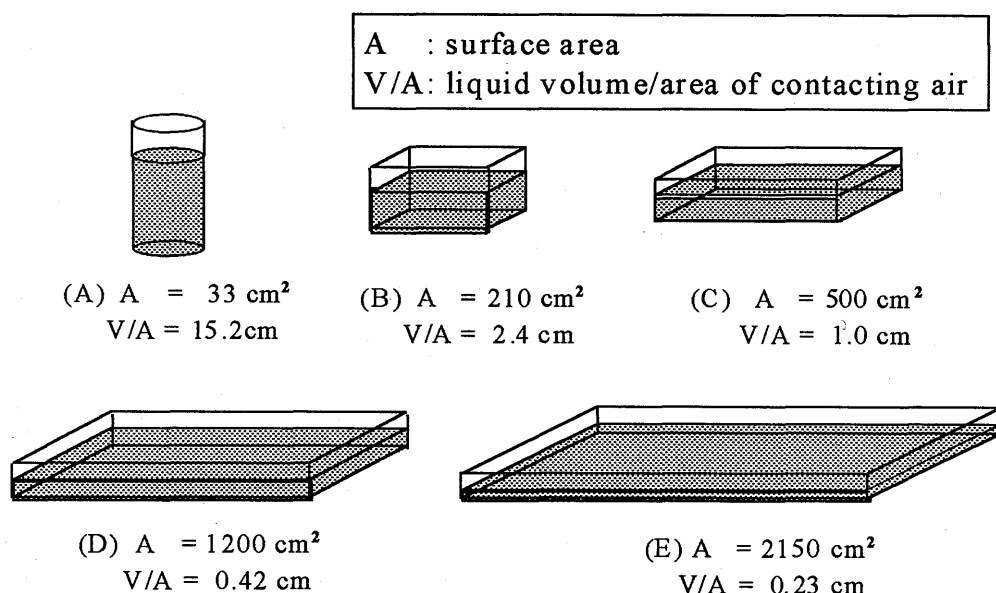


図 5 - 1 エージング実験に用いた容器とその諸現

次に試料の濃度と中和されるまでの時間の関係調べる実験を行った (Exp.1b)。(D)の容器に濃度の異なるそれぞれの試料を500mLずつ入れて室内に静置し、pHの変化を調べた。Ca(OH)<sub>2</sub>、NaOH溶液の濃度はそれぞれ4段階に設定した。混合液は、試料と溶媒との比を変化させ、L/Sを20, 25, 33.3, 50とした。溶出液は、濃度が異なる溶出液を得るため、蒸留水を用いたL/Sが5, 10, 20, 40の溶出試験で得られた溶出液をそれぞれ試料とした。Exp.1aと同様に、実験期間中に蒸発する水分は、適宜、蒸留水を補い、濃度と溶液量を均一に保つように心がけた。用いた試料と容器の一覧を表5-3に示す。

表 5 - 3 実験に用いた容器と溶媒の種類・濃度

	溶媒	容器	濃度 or 液固比
Exp 1a	Ca(OH) <sub>2</sub>	A,B,C,E	1.0g/L
	NaOH	A,B,C,E	1.1g/L
	leachate	A,B,C,E	L/S=10
	mixture slurry	B,C,D,E	L/S=50
Exp 1b	Ca(OH) <sub>2</sub>	D	1.0,1.5,2.0,2.5 g/L
	NaOH	D	1.08,1.64,2.16,2.72 g/L
	leachate	D	L/S=5,10,20,40
	mixture slurry	D	L/S=20,25,33.3,50

#### CO<sub>2</sub>接触を制御した小型カラム試験

実験の装置を図5-2に示す。直径50mm、長さ500mmの亚克力性の円筒型のカラムを4本用意し、これに混合灰450gを約200mmの厚さに充填し(充填密度1.15 g/cm<sup>3</sup>)、下部にはガラスウー

ルを約10mm敷き詰めた。さらに、この下には直径5mmのガラスビーズを約200mmの厚さでいれた。カラムは、密閉系と開放系を設定し、密閉系カラムの最下部は、直径5mm程度の穴をあけガラスチューブを取り付けたゴム栓を取り付け、開放系カラムの最下部は、ガラスビーズ部分に空気が出入りできるようにゴム栓の代わりにポリエチレン性のネット（孔径約2mm）を取り付けた。浸出水は、密閉系カラムは、ガラスチューブからテドラーバックを取り付けた密閉構造のガラス製100mL容の三角フラスコに直接採取し、開放系カラムでは、シリコンチューブを取り付けたガラスロートで浸出水をうけ、チューブを蛇行させて空気の出入りをふさいだガラス製100mL容の三角フラスコへ導いて採取した。溶媒は、pH4の硝酸溶液および飛灰の環告13号法の溶出液の2種を用いた。散水条件は、日本での年間の降雨量を約2000mm、降雨の強さ5mm/h、週に1回の降雨を仮定し、1週間に1回、9.8mL/hの流量で7.6h、合計74.5mLの上部からの間欠散水とした。三角フラスコ中の溶出液は、散水の翌日に採取し、採取後ただちにpHを測定し、重金属類の濃度をICP発光分光分析装置で分析した。また試験終了（約2か月）後、充填試料とガラスビーズを採取し、充填試料は上層、中層、下層に3分割し、それぞれ環告13号法を行ってpHと重金属類を分析した。ガラスビーズは付着した析出物を0.1N硝酸で抽出し、重金属等を分析した。

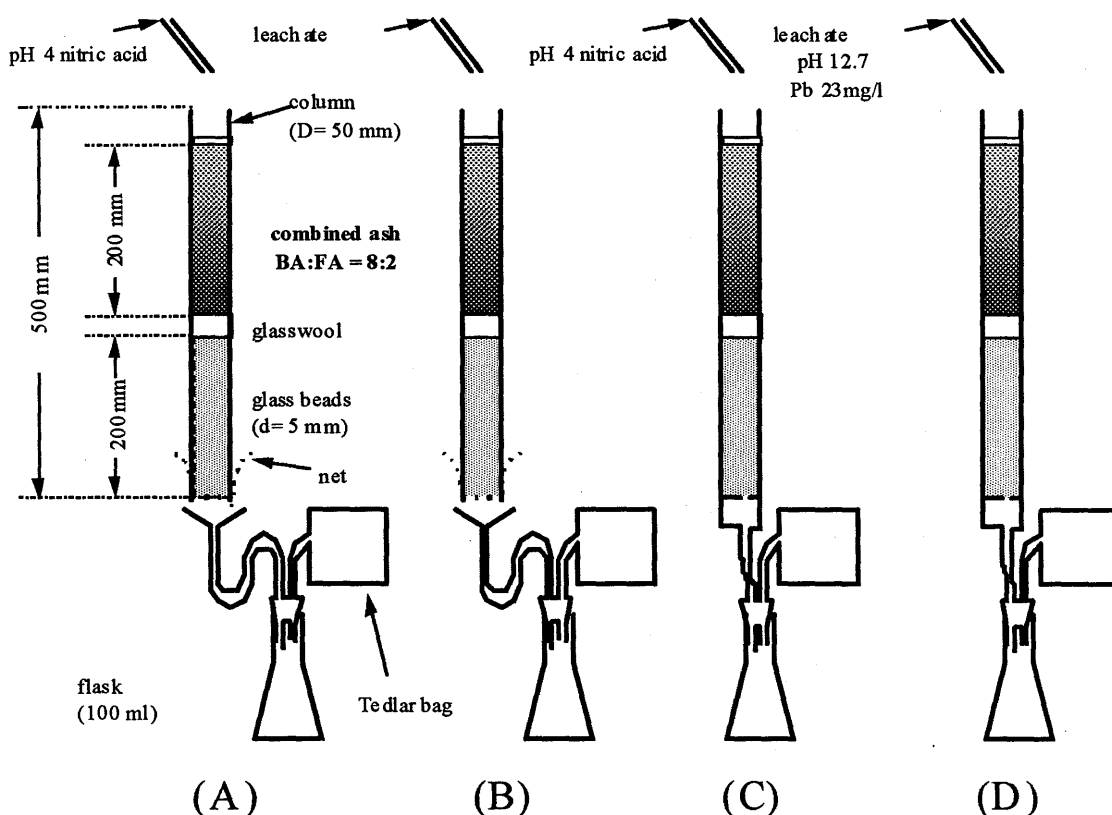


図5-2 カラム試験の実験装置

### 5-2-3 実験機器

本実験では、以下の分析機器、分析装置を用いた。

- pHメータ TOA RM-30V
- ICP発光分光分析装置 SEIKO SPS-1500VR

5-3 結果と考察

5-3-1 pHの低下を支配する因子

空気との接触面積が異なるそれぞれのアルカリ性溶液のpHの変化を、図5-3に示す。いずれ

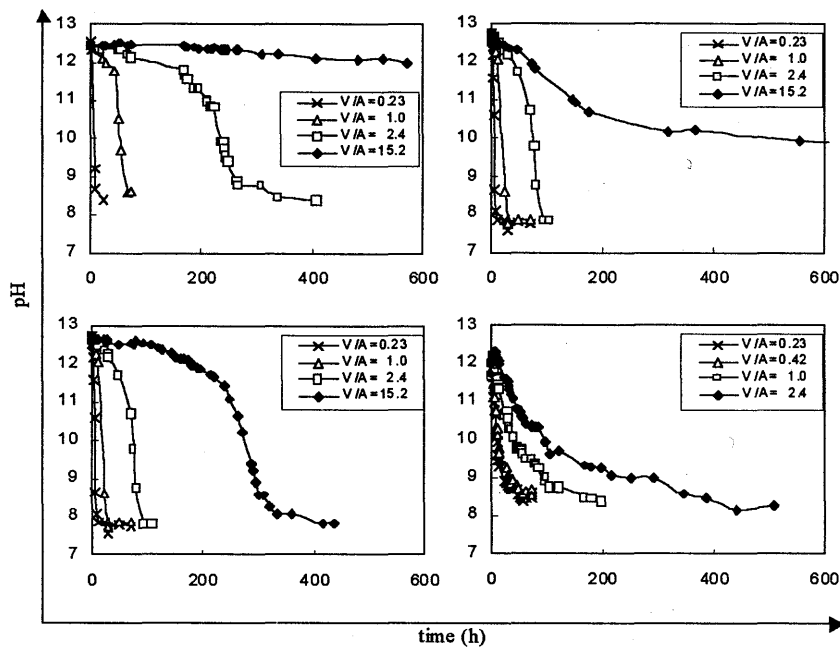


図5-3 比表面積の異なる溶液のpHの経時変化

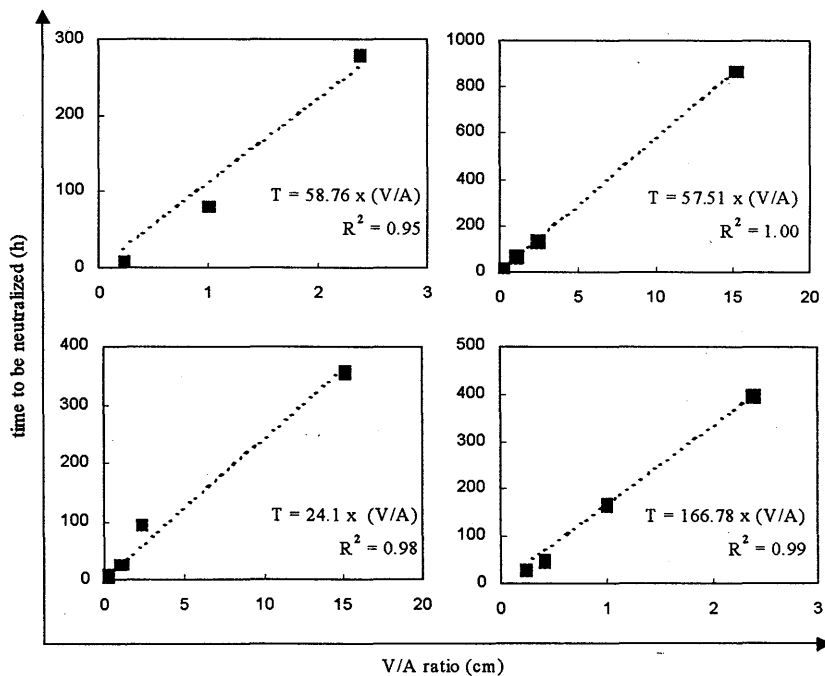


図5-4 空気との接触面積と体積の比（比表面積）と中和時間

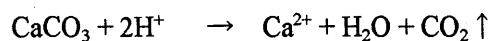
の試料でも接触面積が大きいほど中和される時間が短い。V/Aに対して、pHが一定になるまでの時間をプロットすると（図5-4）、すべての試料で比例関係が見られた。またNaOH溶液を除き、空気と接している液体試料の表面から白い析出物が析出した。この析出物は主にCaCO<sub>3</sub>であると考えられるが、溶出液や混合液にはPbやZnなどが含まれているので、PbCO<sub>3</sub>、ZnCO<sub>3</sub>等が含まれている可能性もある。

平衡時のpHに着目すると、最終的に一定になったpHの値は、Ca(OH)<sub>2</sub>溶液がpH 8.3～8.7、NaOH溶液がpH 9.7～9.8、溶出液が、pH 7.7～7.8、混合液がpH 8.3～8.5であった。ここで表5-4に示す平衡定数を用いて、空気中のCO<sub>2</sub>ガスの分圧を0.0003 atmとして平衡pHを求めると、NaOH溶液についてはpHは9.5となる。またCa(OH)<sub>2</sub>溶液についてはCaCO<sub>3</sub>の沈殿が生成していると仮定して計算すると、平衡時のpHは8.3になる（付録3参照）。これは今回の実験結果とほぼ等しく、アルカリ性の溶液が空気中のCO<sub>2</sub>と平衡状態になっていることが確認された。

表5-4 化学平衡式と平衡定数<sup>3)</sup>

$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaOH}^+ + \text{H}^+$	$\log K = -12.70$
$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaHCO}_3^+ + \text{H}^+$	$\log K = -6.70$
$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3^0 + 2\text{H}^+$	$\log K = -15.01$
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$\log K = -18.15$
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$\log K = -7.82$
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3^0$	$\log K = -1.46$
$\text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	$\log K = 9.74$
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$\log K = -14.0$
$\text{Na}^+ + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaCO}_3^- + 2\text{H}^+$	$\log K = -16.89$
$\text{Na}^+ + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3^0 + \text{H}^+$	$\log K = -7.58$

次に、空気との接触面積が等しく溶液濃度の異なる試料のpHの変化を図5-5に示す。Ca(OH)<sub>2</sub>は溶液の濃度が低いほどpHが一定になるまでの時間が短い、それ以外の試料については、試料の濃度によらずその時間はほぼ等しかった。また、Ca(OH)<sub>2</sub>溶液の平衡時のpHは溶液濃度にかかわらずいずれも等しく、それ以外の溶液では、平衡時のpHは試料濃度が高いほど高かった。このCa(OH)<sub>2</sub>とNaOHのpHの違いは、各溶液のpHを支配する成分の溶解度に起因していると考えられる。すなわちCa(OH)<sub>2</sub>の場合、CaCO<sub>3</sub>の溶解度積は $4.8 \times 10^{-9}$ （18-25℃）であり<sup>4)</sup>、Ca(OH)<sub>2</sub>の濃度が $1.78 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ を越える場合には、CaCO<sub>3</sub>の沈殿が生成する。今回の実験濃度は、 $1.78 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ を越えており、CaCO<sub>3</sub>が存在すると考えられる。この時、CaCO<sub>3</sub>の存在する系は、空気中のCO<sub>2</sub>も含めて以下のような反応により、pHが支配されることになる。



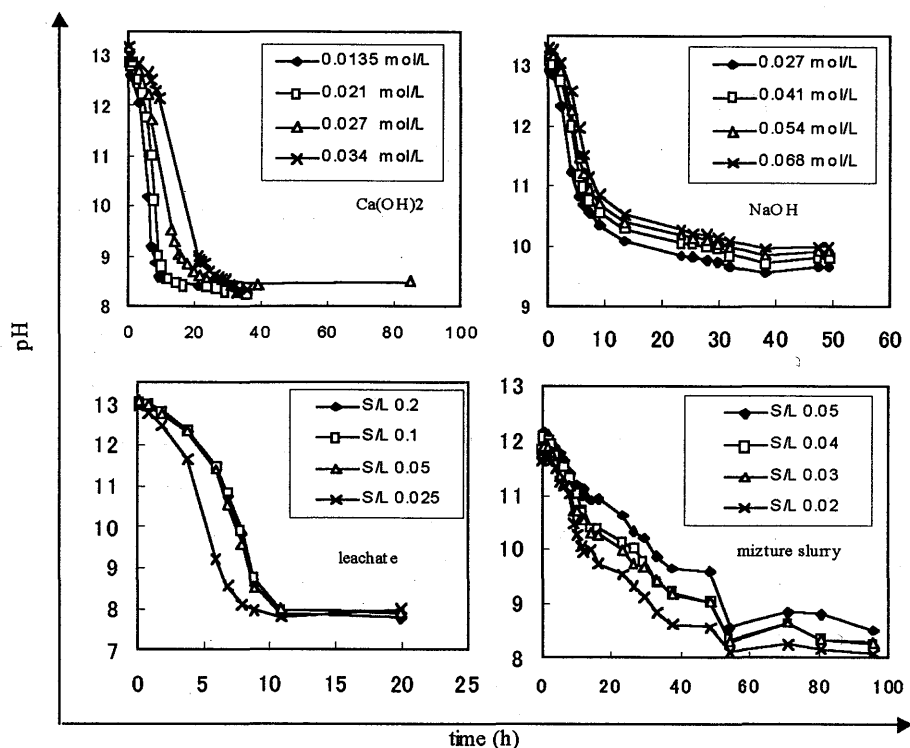


図 5-5 濃度の異なる溶媒のpHの経時変化

したがって $\text{CaCO}_3$ が存在している限り、pHが変化する前に $\text{CaCO}_3$ が溶解／生成してpHを一定に保つ働きをする。これに対し、NaOHは $\text{NaHCO}_3$ の沈殿と溶液との間で溶解平衡がおきるが、 $\text{NaHCO}_3$ の溶解度は $87.2 \text{ g/kg} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $20^\circ\text{C}$ ) =  $1.04 \text{ mol/L}$ であり、初期のNaOHの濃度が $1.04 \text{ mol/L}$ を越えなければ、 $\text{NaHCO}_3$ は生成しない。この時の平衡pHは、NaOHの濃度により異なる<sup>5)</sup>ため、本実験では、 $\text{NaHCO}_3$ は生成せず、pHが濃度と共に変化したものと考えられる。なお、このpHの傾向については、熱力学的化学平衡モデルMINTEQA2<sup>6)</sup>でも同様に確認できた(表5-5)。

表 5-5 算出したpHと測定したpHの比較

Ca(OH) <sub>2</sub>	溶液の濃度 (mol/L)	0.0135	0.021	0.027	0.034
	実験での平衡pH	8.4	8.3	8.5	8.4
	算出した平衡pH	8.3	8.3	8.3	8.3
NaOH	溶液の濃度 (mol/L)	0.027	0.041	0.054	0.068
	実験での平衡pH	9.7	9.8	9.9	10.0
	算出した平衡pH	9.5	9.6	9.7	9.7

また、これらの結果をもとに、廃棄物の浸出水が空気と接触した場合に、pHが低下して一定になるまでの経過時間の関係を定式化した。環告13号法の溶出液は、V/AとpHが一定になるまでの時間には比例関係があり、また、pHが一定になるまでの時間は濃度によらず一定であることから、

$$T = a * (V/A)$$

T: pHが一定になるまでの時間(h)

a: 定数 (h/cm)

V/A: 溶媒体積と空気の接触面積の逆数(cm)

と表現できる。この式に今回の実験値を代入して定数aを求めると、都市ごみ焼却飛灰の溶出液ではa=2.4であった。

この式を基に、実際の埋立地からの浸出水のpHの変化に要する時間を予測した。焼却残渣に由来する強いアルカリ性の浸出水は、浸出水がただちに深さのある貯留槽に貯えられる場合は、長期間高いpHを維持するのに対し、浸出水が貯留タンクに至るまで水路を這うように流れた場合は、短時間で中和されると考えられる。例えば、浸出水のpHが8程度になるには、貯留槽中の浸出水の深さを1mとすると10日を要するが、浸出水が深さ1mmで流れると場合には14.4分で充分である。したがって、実環境での浸出水や大型カラム試験の溶出液のpHを評価・検討する際には、浸出水が浸出後、大気と接触しているのか否かが重要であると考えられる。すなわち、浸出後、大気と接触しており、かつ接触面積が大きければ、速やかにpHが低下し、観測時には中性のpHしか確認できないためである。そこでつづいて、大気との接触を制限した小型カラム試験でのCO<sub>2</sub>の影響を評価する。

### 5-3-2 カラム溶出液のpHと金属の溶出濃度

カラム試験での通水後の経過時間に対する浸出水の量とpHを図5-6に示す。浸出水量は、流入量（散水量）の約80%にとどまっており、20%に当たる約15mLが上部から蒸発したと考えられる。また初回の散水時は、約65%しか浸出しておらず他に比べて15%、約11mLほど少なく、この水分は混合灰に吸収されたものと思われる。

浸出水のpHは、密閉系のカラムに関してはほとんど変化がなく酸性溶媒、アルカリ性溶媒ともにpH 12.4程度であった。一方、開放系のカラムは、pH 4の硝酸を散水したカラム(A)は、散水の回数とともにpHが低下し、7回目や8回目の散水（開始から約2ヶ月後）ではpH 10.6まで低下し

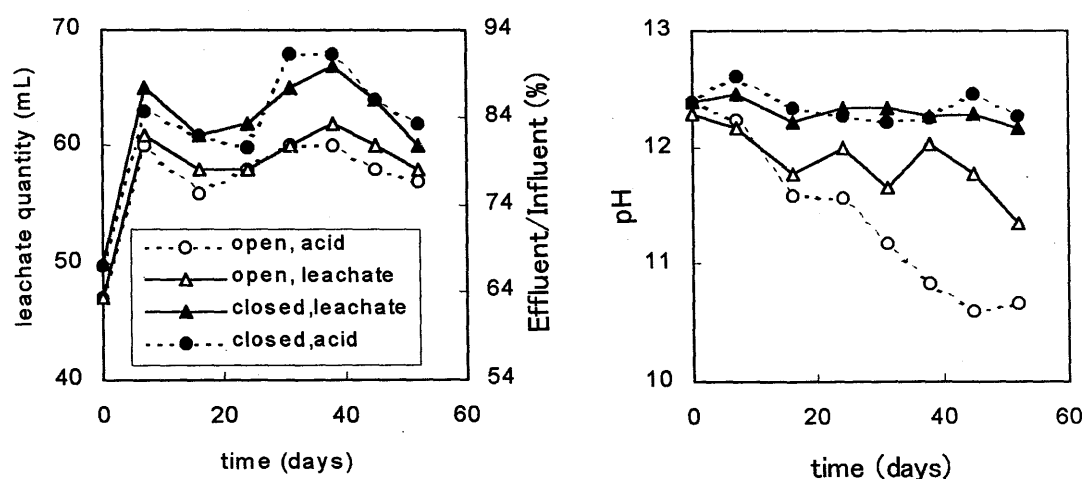


図5-6 溶出液の経時変化（左：溶出液量と注入量に対する割合，右：pH）



た。また飛灰の溶出液（pH 12.7）を散水したカラム(B)でも、ばらつきはあるもののpHは低下し、8回目の散水ではpH 11.4を示した。さらに、実験終了後の混合灰に対して、環告13号法を行った（表 5－6）。

混合灰のpHは、カラム上層のCO<sub>2</sub>と接触している部分ではやや低下しているものの浸出水と比べれば高いpHを維持していた。また、酸を添加したカラムと溶出液を添加したカラムとを比較した場合に、両者のpHにほとんど差異がなかったことから、溶媒に起因するpH低下の影響はほとんどないことが分かる。このように、浸出水が空気に接触しない密閉系のカラムではpHがほとんど低下しなかったこと、ガラスビーズ表面を流れる浸出水は、比表面積が非常に大きいと考えられること、実験終了後の混合灰の環告13号法によるpHは溶出液のそれと比べて高かったことを考慮すると、下部開放のカラムでのpHの低下の原因は、混合灰から浸出水が出てきた後、浸出水がガラスビーズ部分で空気と接触し、空気中のCO<sub>2</sub>により中和されたものと思われる。したがって、浸出水のpHが低下していても、廃棄物自身のpHが低下しているとは言えず、そこからの重金属類の溶出は、アルカリ条件下での挙動を考慮すべきであると考えられる。

表 5－6      2ヶ月のカラム実験前後の試料の環告13号法の結果

試料	pH	溶出濃度 (mg/L)				
		Zn	Pb	Cd	Al	Cu
実験前の試料	12.7	0.92	1.71	<0.01	0.21	0.56
カラム(A)上層	11.7	<0.05	<0.05	<0.01	2.51	0.35
カラム(A)中層	12.0	<0.05	<0.05	<0.01	0.95	0.23
カラム(A)下層	12.2	<0.05	<0.05	<0.01	0.77	0.32
カラム(B)上層	11.3	<0.05	<0.05	<0.01	10.2	0.55
カラム(B)中層	12.0	0.05	0.05	<0.01	1.10	0.24
カラム(B)下層	12.0	<0.05	<0.05	<0.01	1.33	0.17
実験後の試料						
カラム(C)上層	11.6	<0.05	<0.05	<0.01	3.34	0.45
カラム(C)中層	12.1	<0.05	<0.05	<0.01	1.20	0.24
カラム(C)下層	12.2	0.06	0.08	<0.01	0.77	0.25
カラム(D)上層	11.7	<0.05	<0.05	<0.01	3.48	0.34
カラム(D)中層	12.1	<0.05	<0.05	<0.01	1.07	0.29
カラム(D)下層	12.1	<0.05	<0.05	<0.01	0.88	0.19

つづいて浸出水中のPb、Zn、Cu、Alの溶出濃度を図 5－7 に示す。Cdは、実験を通じて全く検出されなかった。溶出した金属類は、Alを除き、いずれも最初に高濃度の溶出が見られ、徐々に溶出濃度は低下した。

Pbは、初回の散水ではpH 4 の硝酸溶液を散水したカラムでは、開放系、密閉系それぞれPbの溶出濃度は 9 mg/L、15mg/Lであった。これは、充填した混合灰の環告13号法の溶出濃度（表 5－2、1.71 mg/L）に比べて 5～10倍も高く、溶媒接触時の初期流出が重要であることを示している。2回目以降の散水からは、Pbの濃度は低下し、4回目の散水からは、ともに検出限界（0.05mg/L）近くにまで減少した。一方、溶出液を散水したカラムでも、初回に高濃度の溶出を示し、以後、

徐々に減少した。ただし、その濃度は開放系、密閉系でそれぞれ11mg/L, 16mg/Lであり、溶出溶媒に用いた飛灰溶出液の濃度（表5-2, 23.6 mg/L）よりも低かった。5回目の散水以降も1～4 mg/Lを示し、その溶出量は散水した溶出液中の量の10%程度であった。

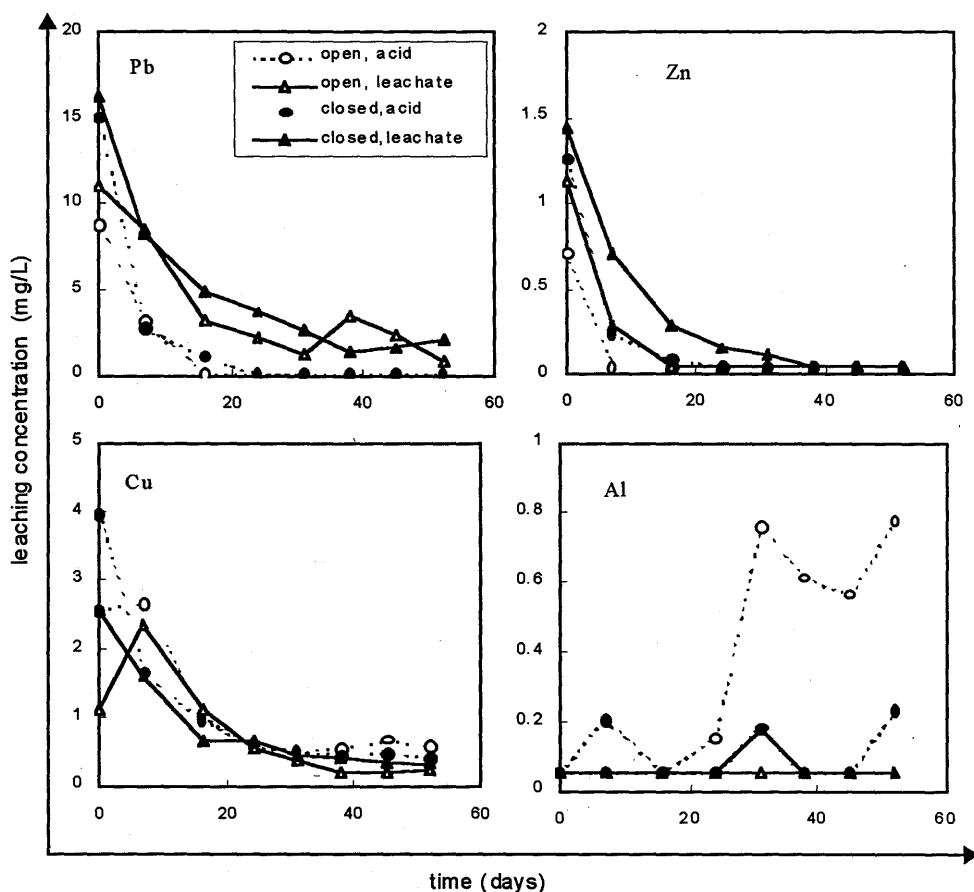


図5-7 金属の経時的な溶出濃度

Znの挙動もPbと類似していた。初回の散水では硝酸を散水したカラムでは、開放系、密閉系それぞれ溶出濃度は0.7mg/L, 1.25mg/Lであり、密閉系カラムでは、混合灰の環告13号法の溶出濃度（表5-2, 0.92 mg/L）より高かった。その後、濃度は低下し、開放系カラムでは2回目から、密閉系カラムで4回目からは、ともに検出限界（0.05mg/L）近くにまで減少した。一方、溶出液を散水したカラムでも、初回に高濃度の溶出を示し、以後、徐々に減少した。その濃度は開放系、密閉系でそれぞれ1.13mg/L, 1.45mg/Lであり、溶出溶媒に用いた飛灰溶出液の濃度（表5-2, 7.48 mg/L）よりも低かった。開放系カラムで4回目、密閉系カラムで6回目から検出されなくなった。PbとZnがともに浸出水のpHが12以上と高いにもかかわらず、溶出濃度が大きく減少したことは興味深い現象であり、これらの元素は、焼却残渣へ吸着されたものと思われた。この吸着現象については、次章で述べることとする。

これに対しCuの挙動はかなり異なった。初回の散水ではpH 4の硝酸溶液を散水したカラムでは、開放系、密閉系それぞれCuの溶出濃度は2.57mg/L, 3.96mg/Lであり、カラムに充填した混合灰の環告13号法の溶出濃度（表5-2, 0.56 mg/L）より高かった。その後Cuの濃度は低下したが最後までCuは検出された。一方、溶出液を散水したカラムでも、開放系カラムでは2回目に最高濃度

を、密閉系カラムでは初回に最高濃度を示し、以後、徐々に減少した。その濃度は開放系、密閉系でそれぞれ1.13mg/L、2.56mg/Lであり、溶出溶媒に用いた飛灰溶出液の濃度（表5-2，0.13mg/L）よりもかなり高く、混合灰から溶出していることが分かった。このことから、CuはPbやZnと比べて移動性が高く、注意を要することが示唆された。

Alの挙動はやや奇妙に見えるが、硝酸を散水した開放系のカラム（カラムA）以外では、その濃度は検出下限に近く、分析上のばらつきも含まれているものと考えられた。カラムAでは、時間経過と共にAlの溶出濃度が高くなる傾向があったが、この理由については、現段階では明らかではない。

PbやZnの溶出濃度が流入させた溶媒よりも低かったことから、飛灰の溶出液を溶媒としたカラムにおける4つの金属のマテリアルバランスを計算した。流入量として溶媒中の金属量，流出量として溶出液中の金属量とガラスビーズ上の析出量を計算して表5-7に示し、一番右の欄にその収支について、質量と、流入量に対する割合で示した。開放系と密閉系での差はあまり大きくなかった。Pb，Znは流入量の80%以上がカラム内にとどまった結果となり、これらの元素が混合灰に吸着していることが示唆された。

表 5－7      カラム試験における重金属類のマテリアルバランス (mg)

元素	カラム	流入量	流出量		両者の差異 質量（割合）
		溶媒	溶出液	沈着量	
Pb	開放	14.06	1.80	0.71	-11.56 (-82.2%)
	密閉		2.35	0.43	-11.28 (-80.2%)
Zn	開放	4.46	0.09	0.14	-4.23 (-94.8%)
	密閉		0.16	0.41	-3.89 (-87.2%)
Cu	開放	0.08	0.35	0.05	0.32 (+400%)
	密閉		0.41	0.22	0.55 (+688%)
Al	開放	0.37	0.023	0.07	-0.28 (-75.7%)
	密閉		0.033	0.19	-0.15 (-40.5%)

## 5-4 本章の結論

バッチ溶出試験で見られる強アルカリ性の溶出液と、実際の埋立地や大型のカラム試験で見られる中性の浸出液のpHの相違の原因として空気中のCO<sub>2</sub>による中和現象に着目し、アルカリ性溶液の空気によるエイジング実験と、都市ごみ焼却残渣の単一埋立地を模擬した小型カラム試験を行った。本章で得られた結論は以下の通りである。

1. アルカリ溶液として、Ca(OH)<sub>2</sub>溶液、NaOH溶液、都市ごみ焼却飛灰の溶出液、都市ごみ焼却混合灰と蒸留水の混合液を用意して空気中に静置し、溶液体積と空気との接触面積の異なる場合、及び溶液濃度の異なる場合の、アルカリ性溶液のpHの低下現象について調べた。いずれの溶液も、pHが平衡に達して一定になるまでの時間と溶液体積の空気との接触面積の比（V/A比）とは反比例の関係にあった。また、平衡に達するまでの時間は、Ca(OH)<sub>2</sub>溶液を除いて、濃度とは無関係であった。
2. 平衡に達したときのpHは、Ca(OH)<sub>2</sub>溶液では濃度とは無関係に8.3程度であり、それ以外の溶液では、濃度が高ければ高い傾向を示した。これは、空気中のCO<sub>2</sub>とアルカリ溶液中の化学物質との溶解平衡に起因するものであり、熱力学的化学平衡モデルMINTEQA2でも裏付けられた。
3. 混合灰を充填したカラム試験では、浸出水が浸出後に大気と接触しないように制御した密閉系カラムと、浸出水が浸出後に大気と接触する開放系カラムを用意し、浸出後のpH変化について調査した。開放系のカラムでのみpHの顕著な低下が確認されたことから、pH低下は浸出水が浸出後にCO<sub>2</sub>により中和されている可能性が高かった。これは、カラム試験終了後の混合灰に対して行った環告13号法では、浸出水ほどのpH低下が見られなかったことから、裏付けられた。
4. カラム試験では、回収された溶出液は、散水量の約80%にとどまっており、20%（約15mL）が上部から蒸発したと考えられた。また初回の散水時は、約65%の浸出水しか浸出せず、他に比べて15%、11mLほど少なく、この水分は混合灰に吸収されたものと思われた。
5. カラム試験で得られた浸出水中のPb、Cd、Cu、Zn、Alの溶出挙動を調べた。Pb、Cu、Znでは、溶媒との接触初期に、環告13号法よりも高濃度の溶出が確認され、初期流出の重要性が示された。
6. 都市ごみ焼却飛灰の環告13号法の溶出液を溶媒として散水したところ、混合灰通過後に得られた浸出水中は、pHが高かったにもかかわらず、Pb、Znの溶出濃度は散水した溶媒のそれよりも低かった。このことから、PbやZnの混合灰への吸着が示唆された。

## 5 章に関連する口頭発表リスト

### 口頭発表

- Satoshi Mizutani, Shin-ichi Sakai, Hiroshi Takatsuki: Effects of CO<sub>2</sub> in the air on leaching behaviour of heavy metal from alkaline residues, Proceedings of Waste Stabilization & Environment 99 -Posters-, pp.125-127 (1999)
- 水谷 聡, 酒井伸一, 高月 紘: 小型カラム実験による都市ごみ焼却残渣からの重金属の溶出挙動とPbの吸着現象, 第10回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.491-493 (1999)

## 5 章の参考文献

- 1) Fällman, A.M. and Hartlen, J.: Characterization of residue. Release of contaminants from slages and ashes, Annal Report to AFR, Swedish Waste Research Council, Linkoping 1993-07-02.
- 2) Meima, J.A.: Carbonation processes in MSWI bottom ash and their effect on the leaching of Cu and Mo, in Geochemical modelling and identification of leaching processes in MSWI bottom ash, Chapter 4, (1997)
- 3) Lindsay, W L.: Chemical Equilibria in Soils, John Wiley & Sons, Inc., (1979)
- 4) 丸山俊朗: 炭酸ガスによるアルカリ性排水の中和に関する研究 (I) -水酸化ナトリウム溶液の中和-, 下水道協会誌, Vol. 15, No. 168, pp.45-55 (1978)
- 5) 丸山俊朗: 炭酸ガスによるアルカリ性排水の中和に関する研究 (II) -水酸化カルシウム溶液とセメント懸濁液の中和-, 下水道協会誌, Vol. 15, No. 169, pp.58-69 (1978)
- 6) MINTEQA2, Geochemical Speciation Workshop, Allison Geoscience Consultants, Inc., Gainesville, Georgia, April 26-28, (1995)

## 第6章 都市ごみ焼却飛灰へのPbの吸着現象について

### 6-1 はじめに

前章のカラム実験で、環告13号法の溶出液を溶媒に用いて都市ごみ焼却残渣のカラムを通過させたところ、溶出液として検出されるPb、Znの濃度が低下する現象が見られた。これはカラム内の焼却残渣に、溶媒中の金属類が吸着されたことを示唆している。また、実環境における埋立地からの浸出水や大型のカラム実験から得られる浸出水では、重金属の顕著な溶出も見られず、環告13号法のようなバッチ式溶出試験に代表されるような実験室のデータとの相違があることも指摘されている<sup>1)</sup>。特にこの重金属が溶出しない現象に関しては、CO<sub>2</sub>による炭酸化および浸出水pHの低下にともなう酸化物、水酸化物の沈殿生成とあわせて、覆土材である土壌への吸着が指摘されている<sup>2)</sup>。焼却残渣が金属類を吸着することは、しばしば報告されており<sup>3-6)</sup>、たとえば白子らは、焼却飛灰を蒸留水で洗浄した残渣を試料に吸着実験を行い、洗浄した焼却残渣が新たに添加した塩化鉛を吸着したこと、その吸着特性を生かして最終処分場からPbが周辺環境への流出を阻止する重金属除去材としての適用可能性があることを報告している<sup>7)</sup>。

また吸着現象は、バッチ式溶出試験の結果に大きな影響を及ぼすと考えられる。バッチ式溶出試験における重金属の溶出濃度については、溶出液の最終pHに対する溶解度の影響が最も大きいと考えられるが、沈殿/溶解平衡のみならず、吸脱着平衡や酸化還元平衡が起きていることは、十分に予想される。このとき、いったん廃棄物から水相へ移行した後、ふたたび試料表面に吸着した重金属類は、固液分離によって液相から除外されるために、溶出量とは見なされない。すなわち、灰による吸着作用があるとすれば、環告13号試験法の溶出液の金属濃度はそのpHでの吸着によっても抑えられていることになる。しかしながら長期にわたる最終処分後の金属の溶出現象という視点に立った場合、これらの金属類が、最終的に環境中へ溶出する可能性については否定できない。

そこで本章では、バッチ式溶出試験における都市ごみ焼却飛灰への金属類の吸着について検討することとした。土壌に対する金属類の吸着について調査した実験で、吸着能が酸性側からアルカリにかけて大きくなること、及び吸着能がpHによって大きく異なるとの報告がなされている<sup>2)</sup>ことから、本研究ではアルカリ性の強い焼却飛灰からしばしば高濃度で溶出するPbに注目し、アルカリ飛灰へのPbの吸着について、吸着平衡に達するのに必要な時間、灰の吸着鉱物含有量による吸着量の違い、灰による緩衝容量の違いの影響などを調べた。そして、環告13号法において吸着現象が起こっていることを確認した上で、溶出試験法を考える上で、吸着現象が与える意味について検討した。

## 6-2 実験

### 6-2-1 実験試料

わが国の自治体の焼却施設から得られた6種類の飛灰を用いた。それぞれの飛灰をS1, S2, KS-1, JS-1, JS-2, F1, SF-2とした。それぞれの飛灰の炉形式, 集塵方式, 排ガス処理方式について表6-1にまとめる。また, 排ガス処理方式については, Pbのアルカリ条件化での吸着を調べるために, 高アルカリを示す乾式, 半乾式のものを選定した。

表 6-1 実験に用いた試料の特徴

試料名	炉形式	集塵装置	排ガス処理
S1	ストーカ	E P	乾式
S2	ストーカ	B F	乾式
KS-1	ストーカ	E P	乾式
JS-1	ストーカ	E P	乾式
JS-2	ストーカ	B F	乾式
F1	流動床	E P	半乾式
SF-2	流動床	E P	乾式

### 6-2-2 実験方法

#### 実験1 経時的に見た吸着現象

試料はS1飛灰を用いた。32本の250mL容のポリエチレンボトルを用意し, それぞれに試料10gと蒸留水100mLに加えて環告13号法の振とう条件で, 6時間振とうした。うち16本についてはその溶出液を孔径1  $\mu\text{m}$ のガラス繊維濾紙を用いて吸引濾過をした濾液に10000mg-Pb/Lの原子吸光分析用鉛標準液 ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) を用いて, 8本ずつにPbとしてそれぞれ2, 4mgを添加した。添加後, 環告13号法と同様の振とう条件で振とうを開始し, 開始後, 15分後, 30分後, 45分後, 1時間後, 3時間後, 6時間後, 12時間後, 24時間後に振とうを中止し, 速やかに孔径1  $\mu\text{m}$ のガラス繊維濾紙を用いて吸引濾過した。この系列の濾液を検液1 (灰不在系) 系列とした。

一方, 残りの16本についても, 試料10gを蒸留水100mLに加えて同様に6時間振とうした。その飛灰と水の混合液は濾過を行わず, この混合液に10000mg-Pb/Lの原子吸光用鉛標準溶液 ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) を8本ずつにPbとしてそれぞれ2, 4mgを添加した。添加後, 同様に15分後, 30分後, 45分後, 1時間後, 3時間後, 6時間後, 12時間後, 24時間後に振とうを中止し, 速やかに孔径1  $\mu\text{m}$ のガラス繊維濾紙を用いて吸引濾過した。この系列の濾液を検液2 (灰混合系) 系列とした。両系列の溶出液のpH, ORP, 温度を計測し, Pb濃度をICP発光分光分析装置で計測した。この実験の概要を図6-1に示す。

#### 実験2 L/Sと吸着量

試料はS1, S2, F1の3つの飛灰を用いた。250mL容のポリエチレン製容器に各試料10gと蒸留水100mL (L/S=10) を加えて環告13号法の条件で振とうした。その溶出液を孔径1  $\mu\text{m}$ のガラス繊維濾紙を用いて吸引濾過をして濾液に10000mg-Pb/Lの原子吸光用鉛標準溶液 ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) でPbとし

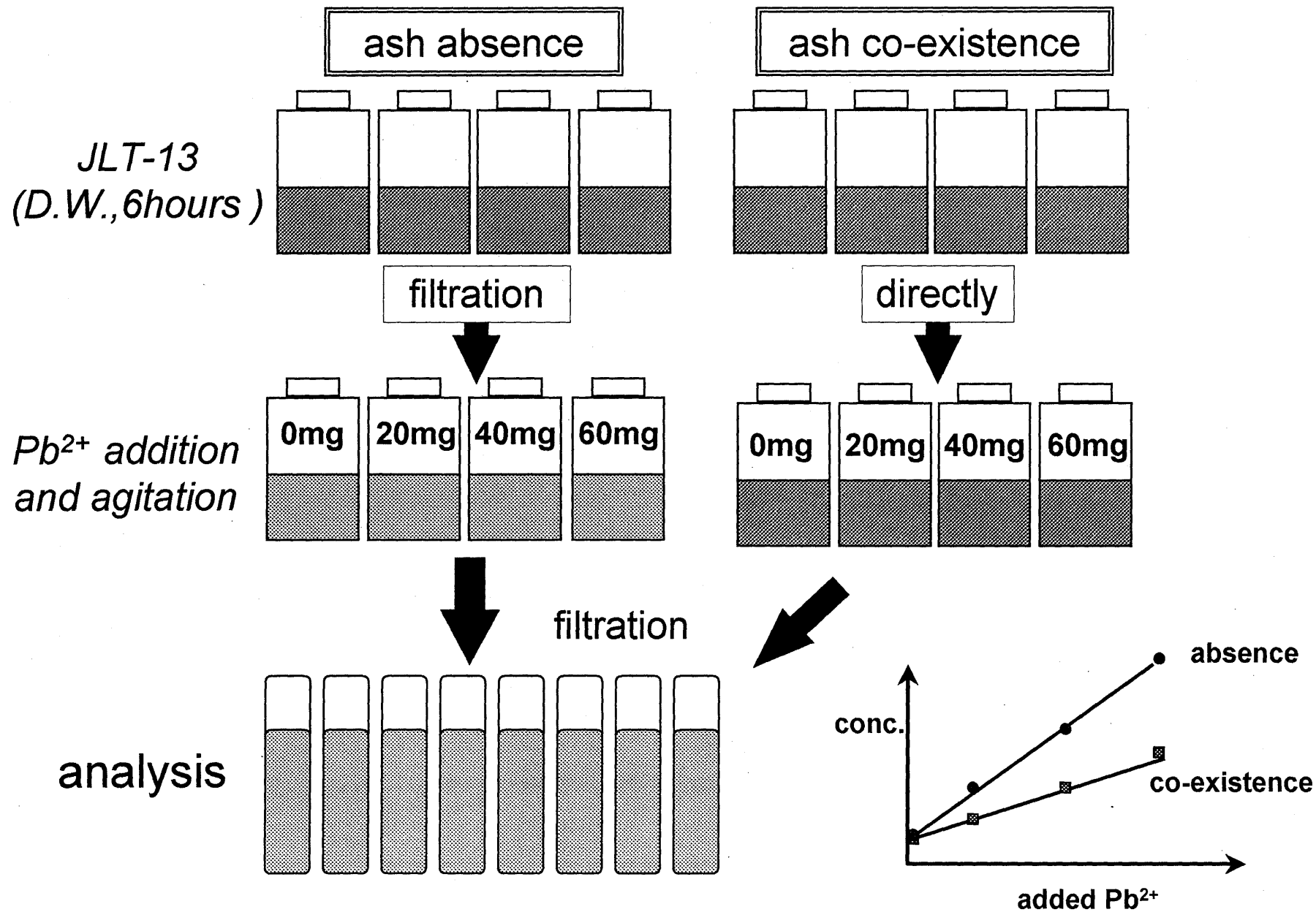


図 6 - 1 吸着実験の概要





10mVほど小さい値となっており、灰の存在がORPを低く維持するのに寄与していることが示唆された。ただしORPはその値の測定誤差が大きいことが知られており、さらに10mVの差は経時的な変動と比べれば小さい。したがって重金属の溶出濃度と吸着量を考える上で、両者に大きな差が生じるとは考えにくい。これより、本実験条件は飛灰の有無だけが異なり、他の因子は同じであるとみなし、以下ではpHやORPの影響は無視できるとして考察を行った。

つづいて飛灰が共存する場合と共存しない場合のPb濃度の経時変化を図6-3に示す。飛灰が共存しない場合のPbの溶解濃度は、標準液を添加した後、増加し、その後横這いとなった。一方、

飛灰が共存している系における溶解濃度は、標準液を添加した後も濃度が減少し、ある一定値を示した。この両者のPbの濃度差は、飛灰にPbが吸着したことによると思われる。飛灰1gあたりの吸着量という形で経時変化をみた場合(図6-4)も、若干のばらつきはあるものの、1時間でほぼ横這いになっており平衡に達していると考えられる。したがって環告13号法でPbの飛灰への吸着現象が起きているとすれば、それは環告13号法の振とう時間(6時間)以内で吸着平衡に達していることが予想された。

また一度高濃度になってから溶出濃度が低下している例が見られたが、環告13号法で、最初の一時間程度は比較的高濃度であるが、その後溶出濃度が徐々に減少する現象が報告されており<sup>8)</sup>、詳細なメカニズムは不明であるものの、何らかの吸着現象が関与しているものと思われた。

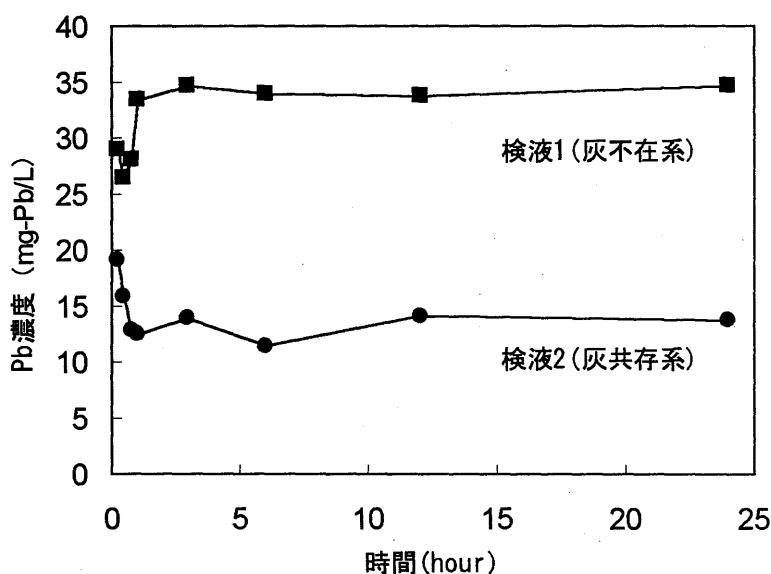


図6-3 飛灰が共存する場合としない場合のPb濃度の経時変化

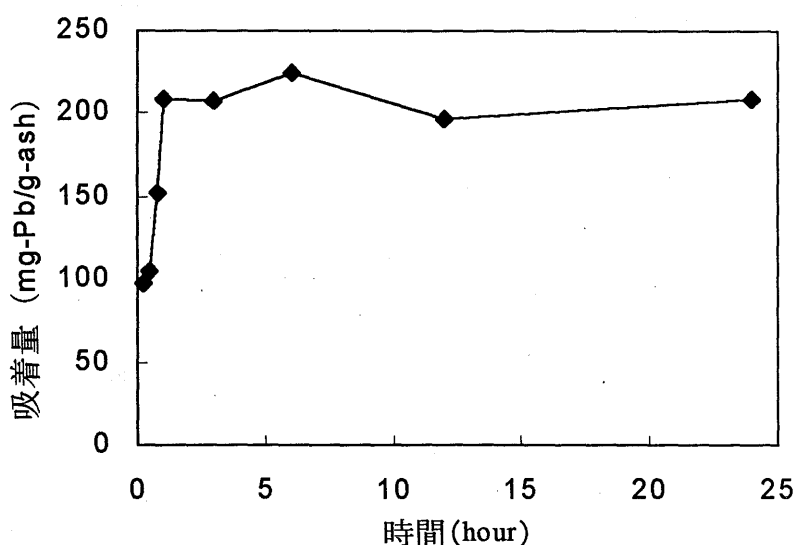


図6-4 灰1gあたりのPbの吸着量

6-3-2 飛灰の吸着現象と吸着容量

S1, S2, F1の3種類の飛灰について、L/S=10の場合の飛灰の有無によるPbの溶出濃度の差を図6-5に、またL/Sを100とした場合の、飛灰の有無によるPbの溶解濃度の差異を図6-6に示す。横軸は、飛灰1gへのPbの添加量である。吸着実験を行う場合、通常は金属の添加量が無い時には金属濃度は0であるので、濃度の直線は原点を通るはずであるが、本実験の場合、金属を添加しなくても飛灰自身からPbが溶出するため、y切片を持つことになる。すなわち、L/S=10では、環告13号法における溶出濃度がy切片となる。図中の破線は添加したPbが100%溶解した時の理論上のPbの溶解濃度を表す。飛灰が共存しない系では、飛灰が存在しないため、添加したPbは全て溶解し、添加量と溶解濃度が等しくなる、すなわち破線と一致するものと考えられたが、実際には飛灰が無くても添加量に対しての溶解濃度はどの飛灰でも低く、溶出率はいずれの濃度でもS1, S2では8割程度、F1では7割程度であった。注目すべきはこの減少分が添加量と比例関係にあることであり、酸性であるPbの標準液をアルカリ性溶液に加えることから沈殿が生じて濾過操作で除去された可能性や、Pbの化合物が実験器具へ付着したことなどが考えられる。

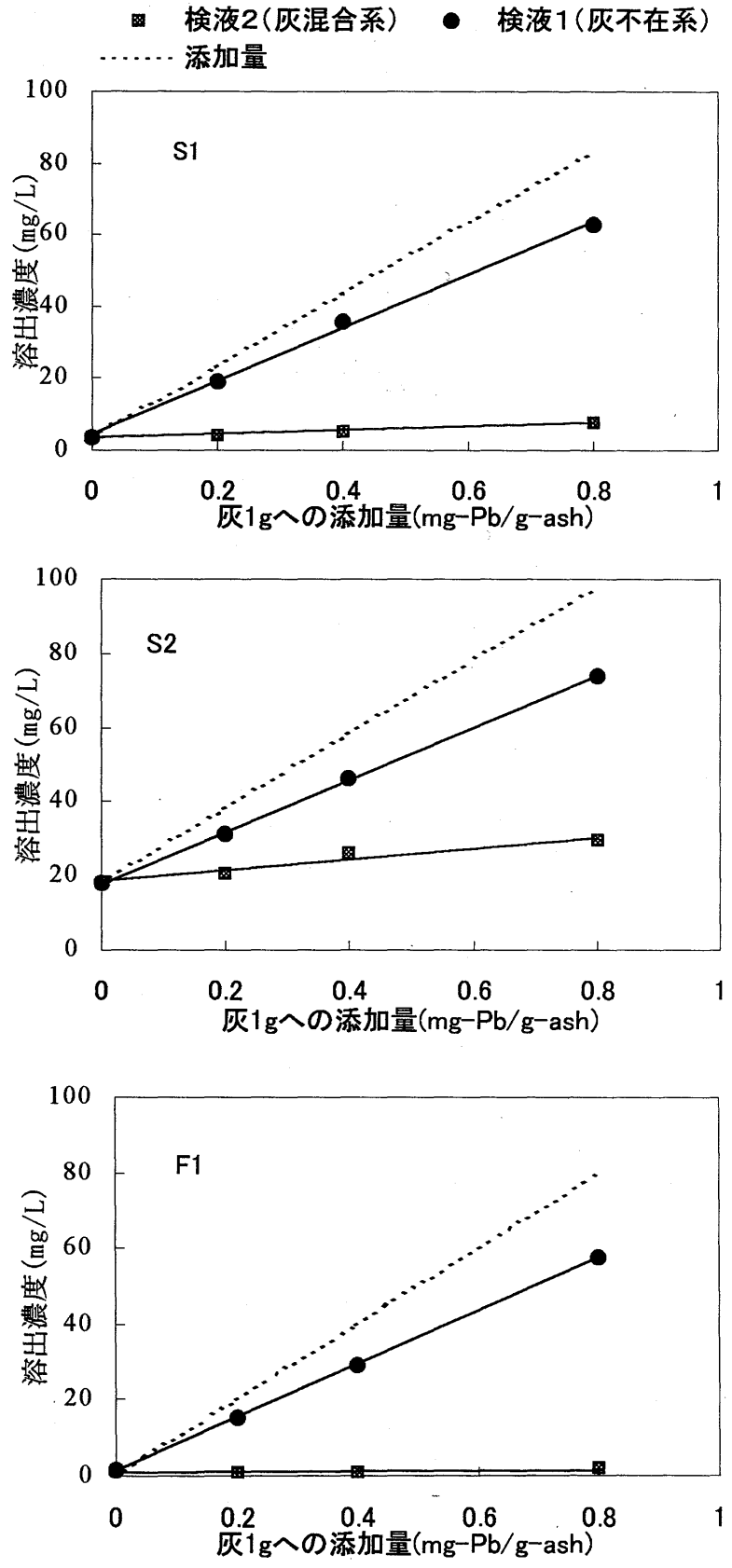


図6-5 Pbの添加濃度と灰の有無による検出濃度の違い

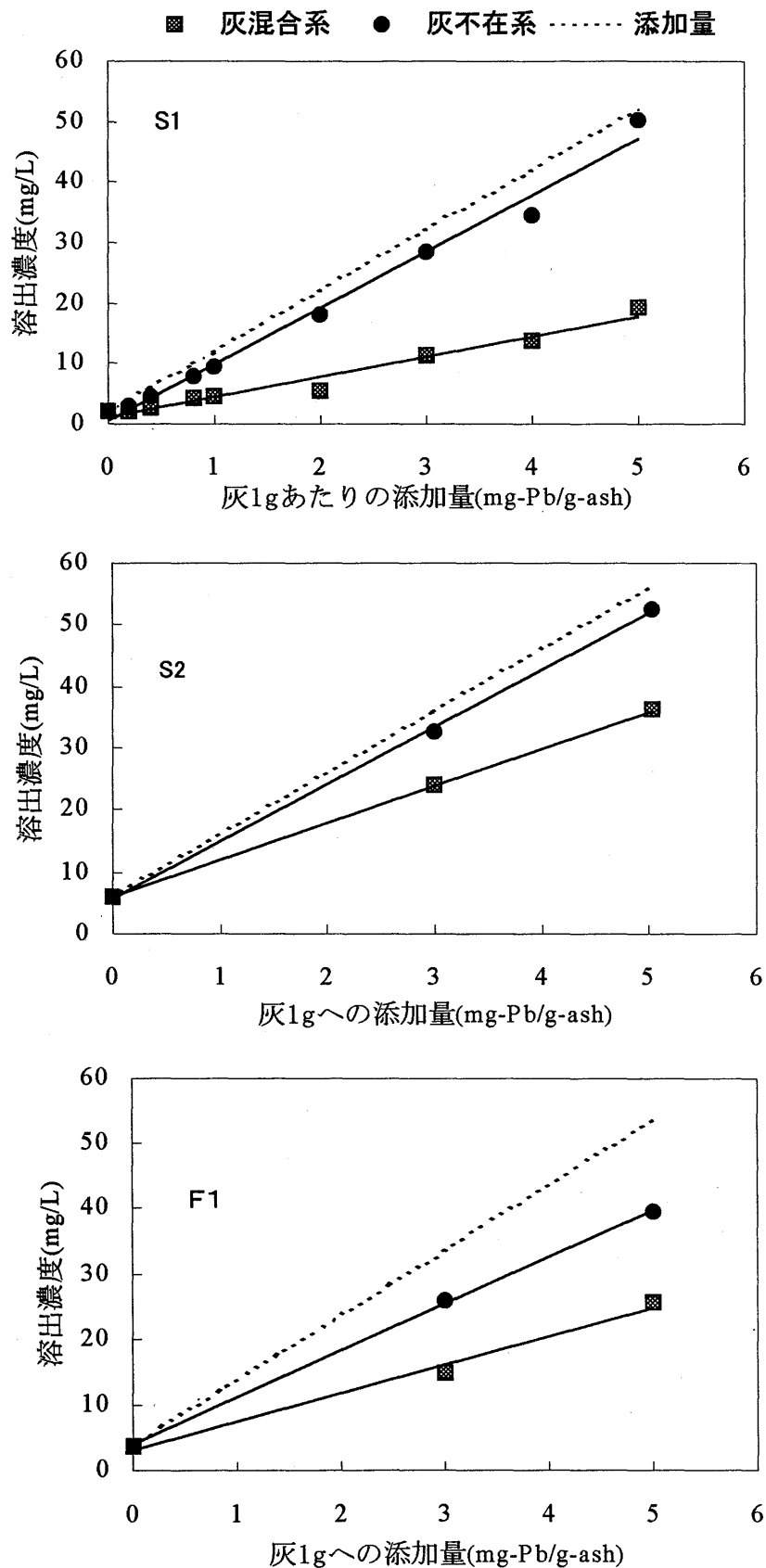


図6 Pbの添加濃度と灰の有無による濃度の違い (L/S=100)

次に飛灰が共存する場合と共存しない場合のPb溶出濃度を比較した。溶出液のpHはいずれもほぼ等しいことから、濃度差は吸着量の差であると考えられる。そこで、この飛灰表面で起きたPb固定現象が吸着現象で説明できるかどうか、等温吸着線を用いた検討を試みた。液相からの吸着を対象として種々の吸着等温線が提案されているが（表6－2<sup>13,14)</sup>、代表的なFreundlichのモデルを用いて検討を行った。Freundlichモデルは多くの吸着実験の結果から導出された経験式である。横軸にlogCを、縦軸にlogyを取り直線関係が得られるかを調べた。

表 6－2 代表的な吸着等温線<sup>13,14)</sup>

名称	式	特徴
Freundlich	$y = kC^{\frac{1}{n}}$ $(\log y = \log k + \frac{1}{n} \log C)$	不均一表面・経験モデル 化学、物理吸着
Langmuir	$\frac{C}{y} = \frac{a}{y_m} + \frac{1}{y_m} \cdot C$	均一表面を仮定 化学、物理吸着
Temkin	$\frac{V}{v_m} = \theta = \frac{1}{a} \ln C_0 P$	化学吸着
BET	$\frac{y}{y_m} = \frac{bC}{(C_s - C)[1 + (b - 1)C / C_s]}$	多層吸着モデル 物理吸着

C：平衡時の溶液濃度、y：吸着体単位重量当たりの吸着量  
a, k, n：定数

データ数の最も多いL/S＝100、S1飛灰のデータで検討したところ（図6－7）、よい直線性が得られた（R<sup>2</sup>=0.91）。これにより、飛灰表面ではPbが吸着により固定されていることが確認できた。Freundlichモデルで傾きを示す定数（n）は吸着指数と呼ばれ0.2～1の間の定数といわれている<sup>15)</sup>。本結果もおよそ1であり、一般的な吸着特性を有することが示唆された。ただし、この吸着モデルによる説明は実験を行った一部の条件下でのみ成立するものであり、周辺環境の変化を考慮した飛灰の吸着挙動を説明していくにはさらなる検討

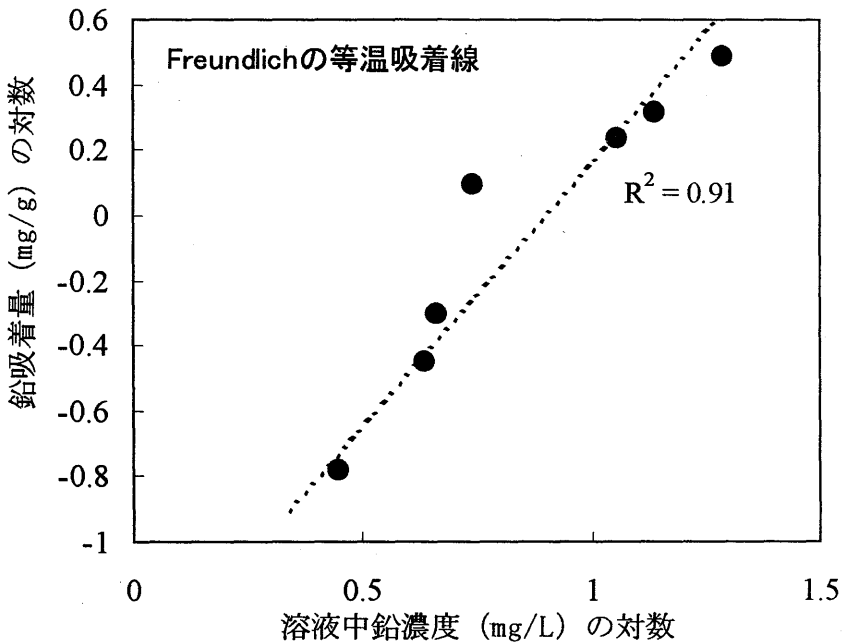


図 6－7 Freundlichの等温吸着線（S1飛灰 L/S=100）

が必要であろう。

ところで図 6-5, 図 6-6 を見ると, 吸着量が飛灰によって異なっていた。そこで添加量に対して飛灰 1g 当たりの Pb の吸着量をプロットすると, いずれも一次直線として近似することが出来たため, その近似式と相関係数を表 6-3, 表 6-4 に示した。なお近似に当たっては, 原点を通過する直線とした。

表 6-3 Pb の添加量と飛灰 1g 当たりの吸着量を表す近似式 (L/S=10)

試料	近似式 (相関係数)	X の範囲
S1 飛灰	$Y=0.70x$ ( $R^2=0.99$ )	0 ~ 0.8 (mg-Pb/g-ash)
S2 飛灰	$Y=0.55x$ ( $R^2=0.99$ )	0 ~ 0.8 (mg-Pb/g-ash)
F1 飛灰	$Y=0.70x$ ( $R^2=1.00$ )	0 ~ 0.8 (mg-Pb/g-ash)

表 6-4 Pb の添加量と飛灰 1g 当たりの吸着量を表す近似式 (L/S=100)

試料	近似式 (相関係数)	X の範囲
S1 飛灰	$Y=0.58x$ ( $R^2=0.99$ )	0 ~ 5 (mg-Pb/g-ash)
S2 飛灰	$Y=0.32x$ ( $R^2=0.99$ )	0 ~ 5 (mg-Pb/g-ash)
F1 飛灰	$Y=0.30x$ ( $R^2=0.95$ )	0 ~ 5 (mg-Pb/g-ash)

この近似式における x の係数は, 飛灰に対して, 外部から Pb を含んだ浸出水等が接触した場合の Pb の吸着能を表すと考え, 3 種類の飛灰を比較した。L/S=10 の場合には, 飛灰の吸着能力は  $S1=F1>S2$  の順であった。一方 L/S=100 の場合には, 飛灰の吸着能力は  $S1>F1=S2$  の順であった。

つづいて, Pb の溶解濃度と飛灰 1g 当たりの吸着量の近似式と相関係数を表 6-5 に示した。この場合も, 近似に当たっては, 原点を通過する直線とした。x の係数を 3 つの飛灰の吸着能力と考えると,  $S1>F1>S2$  の順であった。

表 6-5 Pb の溶解濃度と飛灰 1g 当たりの吸着量を表す近似式 (L/S=100)

試料	近似式 (相関係数)	X の範囲
S1 飛灰	$Y=0.06x$ ( $R^2=0.99$ )	0 ~ 60 (mg/L-Pb)
S2 飛灰	$Y=0.03x$ ( $R^2=0.96$ )	0 ~ 60 (mg/L-Pb)
F1 飛灰	$Y=0.04x$ ( $R^2=0.96$ )	0 ~ 60 (mg/L-Pb)

3 章の K 灰, N 灰, I 灰を用いた実験において, 含有量やアベイラビリティがほぼ等しいストーカ炉乾式飛灰と流動床炉飛灰を用いた pH 依存性試験における Pb 溶出濃度 ((図 3-3 (c) 参照) を比較したところ, 流動床炉飛灰からの Pb 溶出濃度は, ストーカ炉乾式飛灰からの Pb 溶出濃度よりもアルカリ側領域でかなり低く, この Pb 溶出濃度の違いについて溶解/沈殿反応以外の因子として吸着の影響を指摘した。その結果によれば, 流動床飛灰の方が吸着能力が高いと推定したが, 本結果では, 同様の結果は得られておらず, この件については, さらなる検討が必要である。ただし飛灰種による吸着能力の違いは, Pb を吸着する鉱物の含有量の違いに起因すると思われたため, 次節で含有量と併せて議論する。

### 6-3-3 飛灰の金属含有量と吸着量

飛灰種による吸着量の違いに関して、飛灰中の金属酸化物含有量との関係から考察する。飛灰が有する吸着機構としては、金属酸化物による吸着作用が考えられる。作用機構としては「金属酸化物表面に存在するプラス荷電サイトにマイナスの電荷をもつ金属イオン錯体 ( $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$  など) が静電的に吸着<sup>9)</sup>」することや「酸化物内部に存在する電荷不均衡 ( $\text{Si}(\text{IV})$  サイトを  $\text{Al}(\text{III})$  が置換した場合など) 箇所への吸着<sup>9)</sup>」「表面に水和した  $\text{OH}^-$  との交換反応による吸着<sup>10)</sup>」などが考えられる。具体的には  $\text{Si}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$  などの酸化物が吸着作用を示すことが示されている<sup>9)</sup>。飛灰中には排ガス処理の際に吹き込まれた  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  から生成する炭酸カルシウム  $\text{CaCO}_3$  も豊富に含まれているが、炭酸塩も微量金属の吸着能を持つといわれている<sup>11)</sup>。また鉄、アルミニウム、マンガンの酸化物は微量金属に特に高い吸着力をもっていること、 $\text{MnO}_2$  の吸着能力が酸化鉄の 15～30 倍あり無視できないなどの指摘もある<sup>12)</sup>。そこで飛灰中の金属酸化物の含有量と吸着量の関係について調べた。検討に際しては  $L/S=100$  における飛灰 7 種類 (ストーカ炉 5 種, 流動床炉 2 種) の吸着量 ( $\text{Pb}$  添加量  $5 \text{ mg/g-ash}$  の時) の値を用いた。Thomas の研究を参考に、(1)  $\text{Fe}+\text{Mn}$  含有量, (2)  $\text{Fe}+\text{Mn}+\text{Al}$  含有量, (3)  $\text{Fe}+\text{Mn}+\text{Al}+\text{Si}$  含有量, (4)  $\text{Fe}+\text{Mn}+\text{Al}+\text{Si}+\text{Ca}$  含有量について検討を行ったところ, (3)  $\text{Fe}+\text{Mn}+\text{Al}+\text{Si}$  含有量と吸着量の間で相関が認められた ((3) の結果のみ図 9 に示す)。ストーカ炉灰 5 種で比較を行うと、いずれの飛灰も  $\text{Fe}+\text{Mn}+\text{Al}+\text{Si}$  の含有量の多いものほど吸着量も多く、これらの金属酸化物が吸着に関与していることが強く示唆された。流動床炉飛灰 2 種で同様に比較を行うと含有量が多いほど吸着量が多かった。しかし、ストーカ炉飛灰と流動床炉飛灰を併せて比較すると、含有量が同程度であっても、吸着量は流動床炉飛灰の方が多く、同列で論じることが出来ないと思われた。この原因として考えられるのは、流動床炉飛灰に含まれている排ガスに伴った砂の影響であり、これらは、焼却物由来の酸化物とは吸着特性が異なっているのではないかと考えられる。また吸着特性と含有金属量の関係については、飛灰の試料を増やすことで一般的な傾向であるかさらに検討する必要があると思われる。また今回の検討では、具体的な物質形態まで踏み込んだ検討は行っていないが、 $\text{Fe}$  や  $\text{Mn}$  の酸化物は多くの形態をとること、化合物ごとに表面積や物性が異なることが分かっている。そこで飛灰に含まれる個々の物質ごとの吸着挙動を調べるといったアプローチが今後必要であると考えられる。

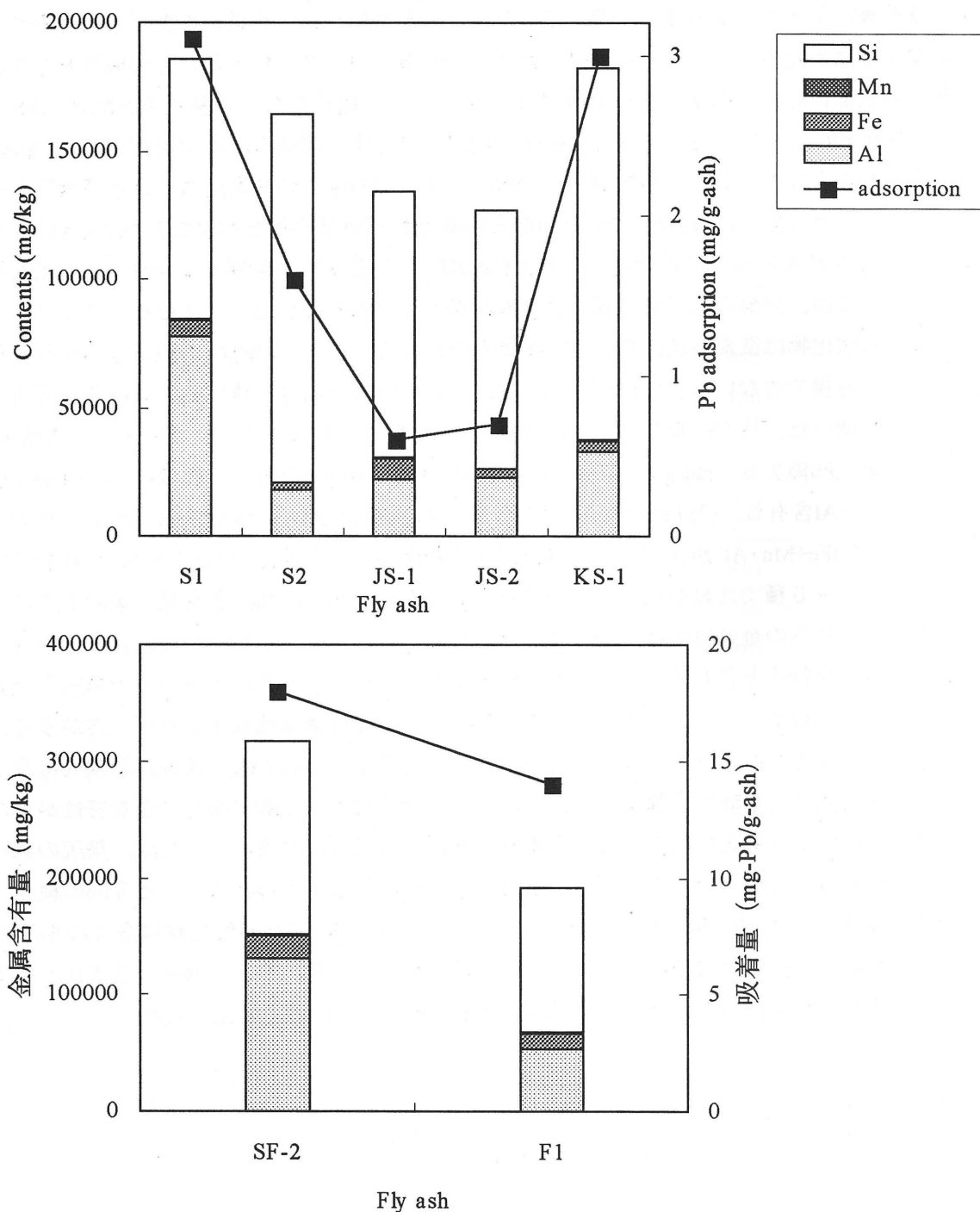


図6-8 飛灰の金属含有量と1g当りのPb吸着量 (上:ストーカ飛灰 下:流動床飛灰)

#### 6-3-4 飛灰の酸緩衝容量とバッチ式溶出試験における吸着現象について

Thomasによれば、石炭飛灰の場合、飛灰表面からのPbの脱離率は酸性側で高く、中性・アルカリ域で吸着の影響が大きいと報告されている<sup>11)</sup>。都市ごみ飛灰も同様の挙動をみせるとすれば、吸着量が多い灰でも緩衝容量が小さければ、酸性雨などによって緩衝容量を失うとともに、吸



着能は大きく低下することが考えられる。つまり、吸着能は吸着量と緩衝容量の両方で判断されるのが適切であると思われる。環告13号法の結果を評価する際にはこのような視点を持つことが必要であろう。

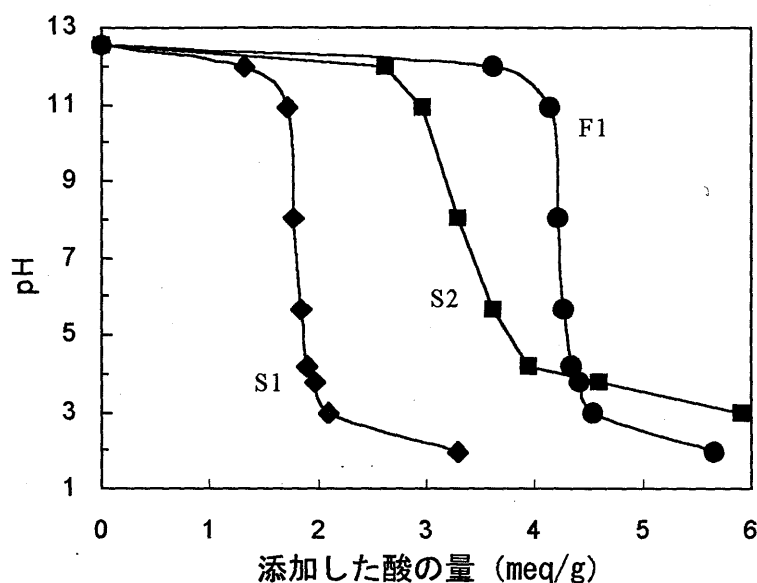


図6-9 3つの飛灰の滴定曲線

図6-9にS1, S2, F1の3つの飛灰の滴定曲線を示す。例えば前節で検討した2種類のストーカ炉飛灰S1, F1はいずれも同程度の吸着によるPb固定効果を示したが、滴定曲線を見るとその吸着能力を保持できる酸中和容量にはかなりの違いがあり、F1飛灰と比較してS1飛灰は速やかに中和されることが分かる。環告13号法で試験した際、Pbの溶出濃度が埋立基準を満たし、非有害と判定された場合でも、吸着効果により溶出濃度が抑制されているような飛灰では、酸緩衝能力を併せて評価しないと将来的な固定効果を確認したことにはならず、再放出が懸念される。したがって、吸着減少による溶出挙動の過小評価を防ぐためにも、pH依存性試験は重要であると考えられる。

#### 6-4 本章の結論

前章で行った小型カラム試験において、Pbが焼却飛灰に吸着されていることが示唆されたため、飛灰の共存する系と共存しない系に原子吸光用の標準試薬を用いてPbを添加した後、環告13号法の条件で振とうして、最終的な溶解濃度を調べるバッチ式溶出試験を行った。本章で得られた結論は以下の通りである。

1. 飛灰が共存している場合と共存していない場合で、Pbの溶解濃度には明確な差があり、吸着が起きていることが強く示唆された。また、その吸着現象は、Freundlich型であった。
2. 吸着現象は、振とう開始後、1時間でほぼ平衡状態に達していた。
3. 同量のPbを添加したときのPbの吸着量は、飛灰の種類により異なった。含有量との関連を見ると、ストーカ飛灰、流動床飛灰ともに、Fe+Mn+Al+Siの含有量と吸着量に正の相関が見られた。ただし、ストーカ飛灰と流動床飛灰を併せて考えると、含有量と吸着量が逆転してい

る例も見られ、各元素の化学形態や試料の表面積にまで踏み込んだ議論が必要であると思われる。

4. 現在の環告13号法でPbの吸着現象が起きていることが確認された一方で、その吸着された量は、廃棄物からの溶出量とは見なされない。しかしながら、Pb濃度の低い浸出水との接触や、pHの低い溶液との接触により、溶出量が増加することが考えられる。したがって、吸着量を過大評価しないためにも、pH依存性試験は重要であると考えられる。

## 6章に関連する口頭発表リスト

### 口頭発表

- Satoshi Mizutani, Shin-ichi Sakai, Hiroshi Takatsuki: Leaching behaviours of heavy metals from MSWI residues and Pb adsorption onto the residues under alkaline condition, in Wooley/ Goumans/ Wainwright, eds., Waste Materials in Construction, Elsevier Science, pp.726-732 (2000)
- 水谷 聡, 酒井伸一, 高月 紘: 小型カラム実験による都市ごみ焼却残渣からの重金属の溶出挙動とPbの吸着現象, 第10回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.491-493 (1999)

### 6章の参考文献

- 1) 松藤敏彦, 田中信壽, 宮脇健太郎, 阿部知子: 焼却灰埋立層浸出水pHの決定要因, 土木学会第48回年次学術講演会論文集, pp.1152-1153 (1993)
- 2) 金谷 健, 天谷 猛, 寺島 泰: 一般廃棄物焼却灰埋立地における覆土の重金属吸着に及ぼすpHの影響, 環境技術, 第23巻, pp.216-222 (1994)
- 3) J.A. Meima, and R.N.J. Comans: Application of surface complexation/precipitation modeling to contaminant leaching from weathered municipal solid waste incinerator bottom ash, Environ. Sci. Technol., Vol. 32 pp.688-693 (1998)
- 4) R.N.J. Comans and J.J. Middelburg: Sorption of trace metals on calcite: applicability of the surface precipitation model, Geochimica Cosmochimica Acta, Vol. 51 pp.2587-2591, (1987)
- 5) T.L.Theis and J.L. Wirth: Sorptive behavior of trace metals on fly ash in aqueous systems, Environ. Sci. Technol., Vol.11, pp.1096-1100 (1977).
- 6) A.J.Chandler, T.T.Eighmy, J.Hartlen, O.Hjelmar, D.S.Kosson, S.E.Sawell, H.A. van der Sloot, J.Vehlow, The International Ash Working Group (IAWG) (eds.), Municipal solid waste incinerator residues, Studies in Environmental Science 67, Elsevier, (1997)
- 7) 白子定治: 焼却残渣の有害物質除去特性について 都市清掃, 第46巻, 第194号, pp.67-71
- 8) Yong, Mohamed and Warkentin著, 福江正治訳: 「地盤と地下水汚染の原理」東海大学出版 (1995)
- 9) H.Tamura and R.Furuichi: Adsorption affinity of divalent heavy metal ions for metal oxides evaluated by modeling with the Frumkin isotherm, J. of Colloid and Interface 195, 241-249 (1997)
- 10) R.N.J.Comans and J.J.Middelberg: Sorption of trace metals on calcite, Geochemica et Cosmochimica Acta Vol.51, pp2587-2591 (1987)
- 11) C.N.Sawyer, P.L.McCarty 著, 松井三郎 野口基一訳: 環境工学のための化学基礎編, 森北出

版 (1982)

- 12) W.J.Moore 著, 藤代亮一訳: ムーア 基礎物理化学(上), 東京化学同人 (1992)
- 13) 岩波書店 理化学辞典第3版
- 14) 化学大辞典2 化学大辞典編集委員会編, 共立出版社株式会社

## 第7章 都市ごみ焼却飛灰の薬剤処理物の溶出挙動

### 7-1 はじめに

わが国では、都市ごみ焼却飛灰は“ばいじん”として特別管理一般廃棄物に指定されており、埋立処分に先立って重金属の溶出を抑制するための適切な中間処理を行った後、埋立処分が行われている。適切に中間処理がなされているか否かは環告13号法による溶出試験により、その溶出濃度と埋立判定基準を比較することによって決定される。現在、中間処理方法としては、熔融処理、焼成処理、セメント固化、薬剤処理、酸その他の溶媒による抽出、の5つの方法が認められている。

このうち薬剤処理は、焼却飛灰を薬剤処理設備を用いて十分な量の薬剤と均質に練り混ぜ、重金属が溶出しないよう化学的に安定した状態にする方法であり、さまざまな処理薬剤が研究・開発されている。新規の施設を必要とせず、処理における初期投資が小さい、処理による体積増加がほとんどない、薬剤添加量を調整することにより、埋立判定基準を満足できるなどの特長があり、多くの自治体で広く利用されている処理方法である。

しかし、処理が適正に行われているかどうかの判定は環告13号法の結果のみに基づいて行われることから、前章までに述べてきたようなpHが変動した場合の溶出挙動、アベイラビリティ試験、その他の溶出挙動に基づいて評価されているわけではない。

そこで本章では、都市ごみ焼却飛灰とその薬剤処理物について、pHが変動した場合の溶出挙動をはじめとした溶出特性を把握することを試みた。具体的には、各薬剤処理物の溶出挙動を特性化するために、環告13号法、アベイラビリティ試験、pH依存性試験、酸化還元特性試験、密閉条件及び開放条件下でのシリアルバッチ試験を行った。またNa-22をトレーサーとした拡散チューブ試験を用いて、圧密された物質の屈曲率を調べた。そして、異なる試験から得られたデータを組み合わせて、さまざまな条件下において好ましくない汚染物質の放出を抑制するために必要な管理手法について述べた。

## 7-2 薬剤処理物の溶出試験による特性化

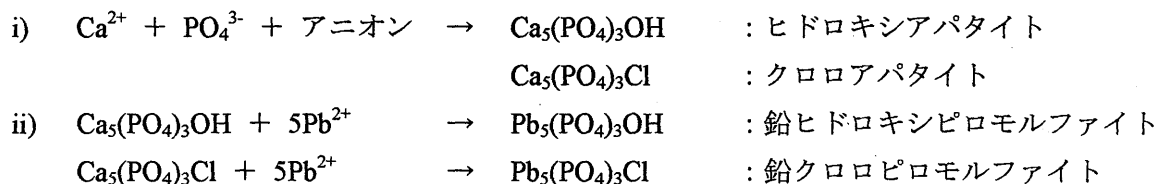
### 7-2-1 実験試料

わが国で得られた都市ごみ焼却飛灰と、その飛灰を3種類の薬剤を用いて処理した処理物を対象試料とした。原灰はストーカ型都市ごみ焼却炉の電気集塵機で捕集された飛灰で、消石灰を噴霧した乾式の排ガス処理されたものである。薬剤処理物としては、わが国で広く使われている処理法として、リン酸系薬剤、キレート剤、フェライト処理により処理された試料を用いた。処理物の特徴を以下に述べる。

#### 1)リン酸処理物

リン酸処理は、無機系の薬剤に分類されるものである。無機系薬剤処理は、不溶性の重金属化合物を生成させて溶出を抑制する、反応生成物による重金属の吸着作用を利用する、還元作用により金属の移動性を抑制する、pHを低下させる、など無機化学的な作用により重金属の安定化を図るものであり、リン酸系薬剤の他、硫化物、水酸化物、アルミナ、カルシウム、珪酸などが用いられている。

リン酸処理は、2価の金属がアニオン及びリン酸と反応してアパタイトを生成する機構を利用したものである。特にPbの処理に有効でありPbに着目した研究例が多い<sup>1,2)</sup>。Pbの安定化については、このアパタイトが $Pb^{2+}$ を吸着し、 $Ca^{2+}$ とのイオン交換あるいは置換により、難溶性かつ安定なリン酸化合物を形成する反応を利用している。



#### 2)キレート処理物

キレート化合物とは多座配位子が配位してできた化合物をいう。はじめ二座配位子が金属イオンに配位するとき、各配位子が図7-1に示すようにシスの位置を占めて金属イオンを挟むことからこのような配位子をキレート団（キレート: chelateはギリシャ語で蟹のハサミに由来する<sup>3)</sup>）と呼んだ。現在ではこれが一般的に拡張され、三座以上の場合をも含めて全ての多座配位子をキレート配位子と呼び、キレート配位子の配位した錯化合物をキレート化合物と呼んでいる。これら、金属イオンと結合してキレート化合物を形成する多座配位子を持つ化合物をキレート剤、キレート薬剤と呼び、その構造中には造塩能を持つ酸性基（カルボン酸基、スルホン酸基、水酸基など）または配位能を持つ原子団（アミン類、カルボニル基など）を含有する必要がある。多くのメーカーから多種のキレート薬剤が販売されており、わが国でも多く実用化されており、また研究報告例も多い。

エチレンジアミン・コバルト錯塩	シュウ酸クロム	ニッケルジアルキルグリオキシム
$\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{CH}_2 \\   \\ \text{Co} \\   \\ \text{NH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O}-\text{CO} \\   \\ \text{Cr} \\   \\ \text{O}-\text{CO} \end{array}$	$\begin{array}{ccc} \text{HO} & & \text{OH} \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ \text{RC}=\text{N} & \text{Ni} & \text{N}=\text{CR} \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ \text{RC}=\text{N} & \text{Ni} & \text{N}=\text{CR} \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ \text{HO} & & \text{OH} \end{array}$

図 7-1 キレート化合物の例

### 3) アッシュフェライト処理物

無機薬剤, 有機薬剤を用いた薬剤処理の他に, 薬品を添加して安定化する処理方法としてアッシュフェライト処理法と呼ばれるものがある。フェライト化法は, 重金属を含む飛灰に硫酸第一鉄 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) と pH を 9.0~11.5 に調整するための pH 調整剤を添加した後, 60~70℃ に加熱, 空気酸化することで, 灰中の重金属をスピネルフェライトの結晶として固定化するものである。海外で

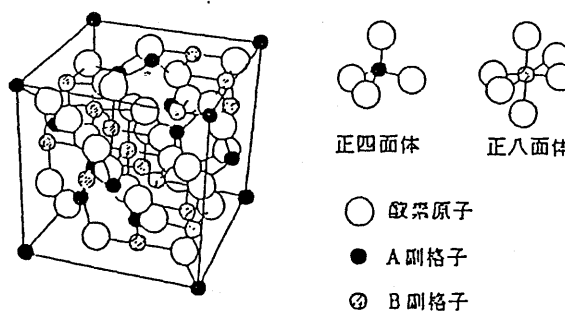
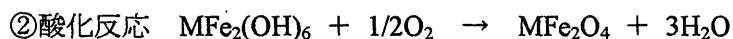
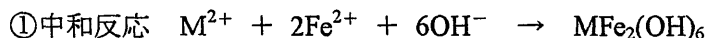


図 7-2 スピネルフェライトの結晶構造 <sup>6)</sup>

も実用化されており, いくつかの研究報告がある<sup>4,5)</sup>。スピネルフェライトとは, 図 7-2 に示すようなスピネル型結晶を持つ亜鉄酸塩の総称で, 最も代表的なものは,  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M; Fe, Pb, Zn などの 2 価金属) で表される。この構造内で, 4 個または 6 個の酸素の間隙に Fe および M イオンが組み込まれたものがスピネルフェライトである。安定化に至る 2 段階の反応は以下の通りである。



2 価以外の価数を持つ金属イオンもスピネルフェライトになる。その際の化学式は,  $\text{A}^{n+}_x\text{B}^{m+}_{3-x}\text{O}_4$  で表され, スピネルフェライトの価数と構成イオンの関係は,

$$nx + m(3-x) = 8$$

となる。このスピネルフェライト結晶格子中に組み込むことのできる金属を表 7-1 に示す。

表 7-1 スピネルフェライトを構成する金属イオン

価数	スピネルフェライト構成イオン
I	Li, Cu, Ag
II	Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn
III	Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ga, Rh, In, Sb
IV	Ti, V, Mn, Ge, Sn, Mo, W
V	V, As, Sb
VI	Mo, W, Cr

また、フェライト化処理法のフローチャートを図7-3に示す。

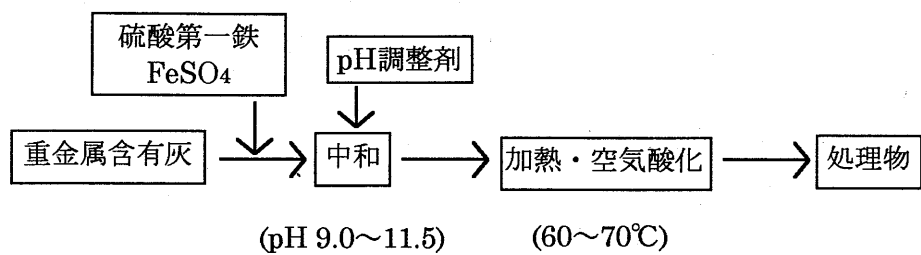


図7-3 フェライト化処理法のフローチャート

今回は、この3つの薬剤処理物を用いて、実験を行った。本章の図表中では、原灰を"original"、薬剤処理物をそれぞれ"ch"、"ph"、"fe"と記述する。各処理物の金属含有量を表7-2に示す。

表7-2 試料の含有量とpH, ANC

	含有量 (mg/kg)					
	Cd	Pb	Cu	Zn	Na	K
original	74	1,400	570	6,000	29,000	38,000
ch	45	694	330	4,220	30,400	29,100
ph	43	680	320	4,120	25,200	32,100
fe	64	884	310	6,300	26,400	21,700

7-2-2 試験方法

さまざまな溶出挙動を把握して、特性化するために、本章では、以下に示す6つの実験を行った。

実験1 環境庁告示13号法

1 L容のポリエチレンボトルに試料50gと蒸留水500mLを加えて密閉した後、6時間平行振とうした。振とう後、溶出液を孔径1μmガラス繊維濾紙で濾過した濾液を検液とした。

実験2 pH依存性試験

1 L容のポリエチレンボトルに試料25gと蒸留水250mLを加えた。混合液をマグネチックスターラーで攪拌しながら、pHを測定した。酸と塩基（HNO<sub>3</sub> or NaOH）を用いてpHを所定の値に6時間維持した。6時間後、pHとORPを測定してから孔径0.45μmのメンブランフィルターで濾過した。

実験3 開放系、密閉系でのシリアルバッチ試験

開放系の試験：

1 L容のガラスビーカーに試料20gと蒸留水40mLを加え（L/S=2），混合液をマグネチックスターラーで23時間攪拌した。23時間後、混合液のpHとORPを測定した後、孔径0.45μmのメンブランフィルターで濾過した濾液を第1検液とした。濾過後の残渣は、次の段階の試料とし、160mLの

蒸留水を加えた (L/S = 8, 累積L/S=10)。23時間攪拌した後、同様に濾過した。この操作を5回繰り返した。溶出溶媒の量をそれぞれ、40mL, 160mL, 200mL, 600mL, 1000mLとした。したがって各段階でのL/Sはそれぞれ2, 8, 10, 30, 50であり、累積のL/Sは2, 10, 20, 50, 100となる。密閉系の試験：

1 L容のポリエチレン製容器に試料20gと40mLの蒸留水を加え (L/S=2)，窒素ガスを封入してヘッドスペースの空気を追い出した後、蓋をして密閉した。それ以外の操作は、開放系の試験と同様に行った。

#### 実験4 アベイラビリティ試験

オランダの公定法 (NEN 7341) に準じておこなった。試料8gを、1 L容のガラス製ビーカーに入れた。蒸留水を400mL加え (L/S=50)，HNO<sub>3</sub>でpHを7.0に維持して3時間攪拌した。0.45μmのメンブランフィルターを用いて吸引ろ過し、得られた濾液を検液1とした。残渣に再び蒸留水を400mL加え (L/S=50, 累積のL/S=100)，HNO<sub>3</sub>でpHを4に維持して3時間攪拌した。0.45μmのメンブランフィルターを用いて吸引ろ過し、得られた濾液を検液2とした。検液それぞれについて金属溶出濃度を測定し、試料重量あたりの金属溶出量 (mg/kg) を求めた。

#### 実験5 酸化還元特性試験 (Redox property test<sup>7)</sup>)

250mL容のポリエチレン製ビーカーに試料50gと100mLの蒸留水を加えて密閉した。24時間振とうした後、混合液のpHとORPを測定し、蒸留水の値と比較した。そのORP値が蒸留水と比べて50mV以上低い場合、その物質は還元特性を示すものと見なして、還元性容量を以下の要領で測定した。50mL容のポリエチレン製容器に試料2gと20 mLの0.1M 硫酸セリウム(IV)を加え、2時間振とうした。振とう後、その混合液を0.1M 硫酸鉄(II)を用いて酸化還元滴定した。この時の酸化還元反応は、 $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$  であり、過剰のCe<sup>4+</sup>を逆滴定していることになる。滴定結果から算出した還元容量を、試料重量当たりの酸化当量で記述した。

#### 実験6 チューブ拡散試験<sup>8)</sup>

拡散試験用の内径5mmのチューブの中に蒸留水で湿らせた試料を25mm詰め、さらにNa-22をトレーサーとしてラベル付けされた試料を全長が50mmになるように詰めた。両端をポリエチレン製のピストンで閉じて密閉した。実験中は、このチューブを蒸留水で飽和した水槽中に静置し、乾燥するのを避けた。

1日後、チューブを1mm単位に薄くスライスし、事前に重量を測定しておいた試験管に移し、85°Cで一晩乾燥させた後、重量と放射性のナトリウムを測定する。試料の総重量、各スライスの重量、含水率と、Na-22のトレーサーの分布から有効拡散係数 (De) を計算する。そしてそれらの値から試料の屈曲率を求めた。実験の概要を図7-4に示す。



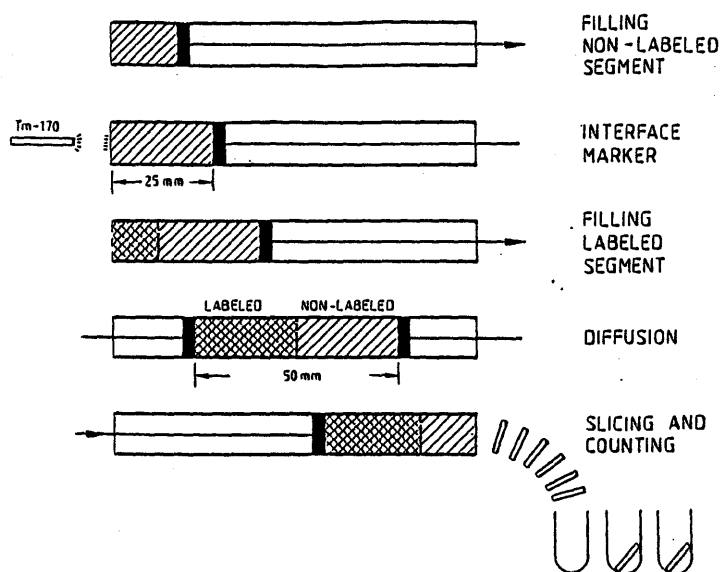


図 7-4 拡散チューブ試験の概要<sup>8)</sup>

### 7-2-3 分析装置

本章の実験では、以下の分析装置を使用した。

- pHメータ TOA HM-30V
- pH監視自動滴定装置 大日本精機
- マイクロ波加熱分解装置 CEM MDS-2000
- ICP発光分光分析装置 SEIKO SPS 1500VR

### 7-3 結果と考察

#### 7-3-1 環告13号法での溶出濃度

環告13号法でのpHと溶出濃度を表7-3に示す。溶出液のpHが高いので、両性金属であるPbが原灰から高濃度で検出されているが、処理物では溶出が抑制されており、いずれも埋立判定基準を満足しており、非有害廃棄物として処分することが可能である。すなわち薬剤による処理の効果が現れているといえる。しかしこれは単一のバッチ試験の結果に過ぎないので、長期的な環境影響を考える上ではさらなる評価が必要であると考えられる。

表7-3 環告13号法の結果 (unit: mg/L except pH)

	pH	Cd	Pb	Cu	Zn
original	12.6	ND	7.44	0.04	2.54
ch	12.4	ND	0.01	ND	0.04
ph	11.0	ND	ND	ND	ND
fe	10.6	ND	ND	ND	ND

#### 7-3-2 金属のアベイラビリティ

原灰および各処理物のアベイラビリティを比較すると（表7-4）、環告13号法ではほとんど同じ結果であったものが、アベイラビリティに着目すると処理物によって大きな違いがあることが分かる。例えばキレート処理物（ch）やフェライト処理物（fe）ではPbのアベイラビリティがそれほど減少していないのに比べて、リン酸処理物（ph）では著しく低下している。他の物質についても処理法により、溶出量低下の程度に違いが見られる。しかし、原灰と比べるといずれもアベイラビリティは低下しており、薬剤処理によって溶出ポテンシャルは小さくなっていることが分かる。

表7-4 アベイラビリティ試験の結果 (unit: mg/kg)

	Cd	Pb	Cu	Zn
original	66	168	139	4,490
ch	55	166	10	3,500
ph	14	0	23	1,590
fe	54	160	82	3,520

7-3-3 金属のpHに依存した溶出量

Cd, Pb, Cu, Znの溶出量を溶出液のpHに対してプロットした（図7-5）。また、各元素の原灰におけるアベイラビリティを破線で図中に示した。

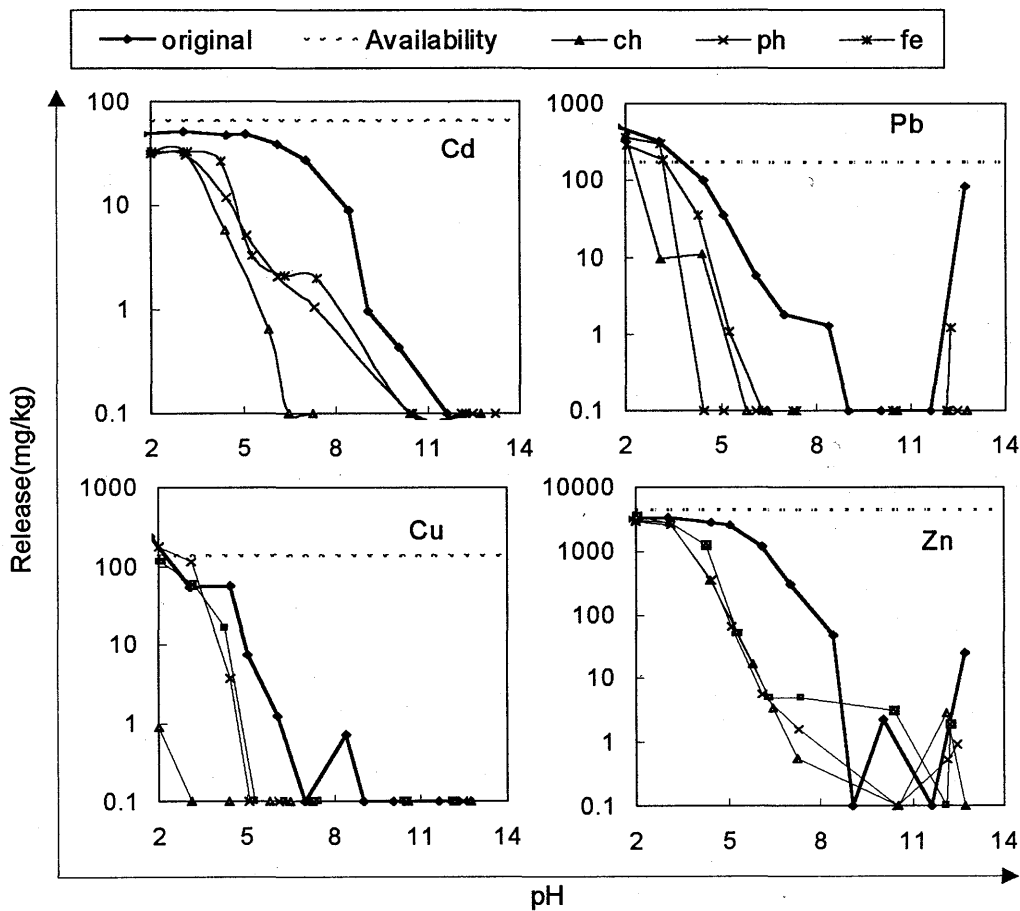


図 7-5 溶出液のpHと金属の溶出量

Cdについては、いずれも処理によって溶出性が減少している。とりわけキレート処理物では、pHが6～10の範囲での溶出が著しく低下している。pHが4以下の範囲では処理方法による溶出性にはほとんど違いはない。Pbについては、いずれの処理物でもpHが5～12でのPbの溶出性は著しく低下している。リン酸化合物（pH）の溶出量はpH4以下であっても、大きく抑制されている。pH4以下の酸性条件下では、pH2までの溶出量の違いはそれほど大きくない。アルカリ条件下では、特にキレート処理物で溶出が抑制されている。Cuに関しては、キレート処理物がすべてのpH範囲（2～13）で溶出が抑制されている。リン酸処理物、フェライト処理物は同様の挙動を示しているが、溶出量と酸中和容量（ANC）の変化を考慮すると違いが見られる。これについては次節で議論する。Znについては、pH4～10の範囲で原灰よりもかなり溶出量が低下しているが、処理物間での違いはほとんど見られない。

#### 7-3-4 酸中和容量 (ANC) と金属の溶出量

外部のpH変化に対する処理物のpHの変化のしやすさの指標とみなすことができる酸中和容量の値は、薬剤処理方法を評価する上で非常に重要であると考えられる。

pH依存性試験でpHを目標値に設定するために要した酸の量から算出した各試料の酸中和容量 (ANC)

[meq/g]を溶出液のpHに対してプロットしたものを図7-6に示す。4つの試料に大きな差異があることが分かる。pH 5~9の中性域では、原灰と処理物で大きな差がある。これは原灰のpHを下げるのは処理物と比べて非常に困難であることを示している。

図7-7に、pHに対するCdの溶出量の曲線と、そのpHを得るために添加した酸度を溶出液のpHに対して

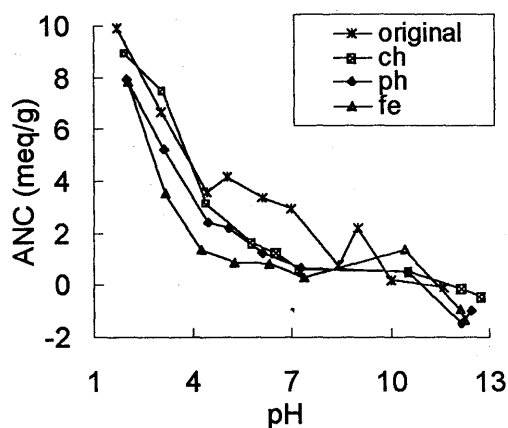


図7-6 溶出液のpHに対するANC

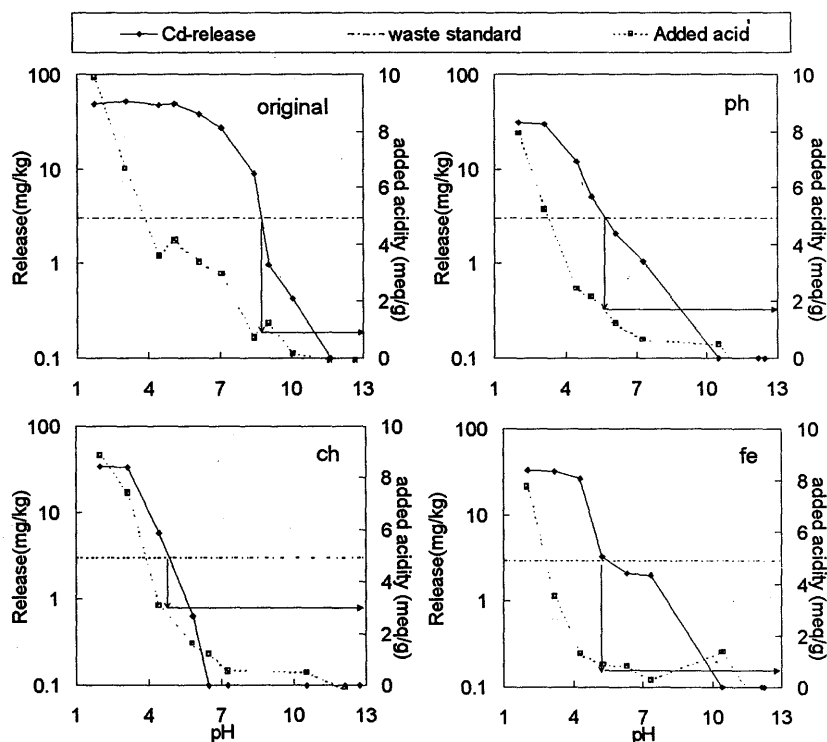


図7-7 加えた酸度とCdの溶出量

プロットした。またCdに対する日本の埋立判定基準（溶出濃度として0.3 mg/Lで溶出量に換算すると3 mg/kgに匹敵する）も併せて図中に破線で示した。リン酸処理物 (ph) とフェライト処理物 (fe) に関してみると、両者のpHと溶出量の挙動は類似している。しかしながら、危険域にまで達する（埋立判定基準を超過する溶出が見られる）pHに至るまでに必要となる酸度には差があり、緩衝能力はリン酸処理物の方が大きい。すなわち、両者が同量の酸に接触した場合には、リン酸処理物よりもフェライト処理物の方が速やかにCdが高濃度で溶出する可能性があることが分かる。

図7-8にCdの濃度変化とそれを引き起こすのに必要となる酸添加量との比を示す。この値が大きいことは、顕著な濃度変化を引き起こすのに必要となる酸の量が少ないことを示している。リン酸処理物(ph)とフェライト処理物(fe)にpH 7.5~8の辺りとpH 4の辺りで2つのピークが見られる。原灰と比較すると、pH変化に対する溶出濃度の上昇ピークは、いずれの処理物でもpH 8の近辺からpH 4付近へ移動している。とりわけキレート処理物では、pH 8付近でのピークが完全に消えており、中性域でのCdの安定性が増していることが分かる。埋立地の環境を考えると、pHが4まで低下することは、生ごみとの混埋立などを行わない限り考えにくく、溶出に対する感度が中性域から酸性域へ移行していることは処理の観点から望ましいと考えられる。

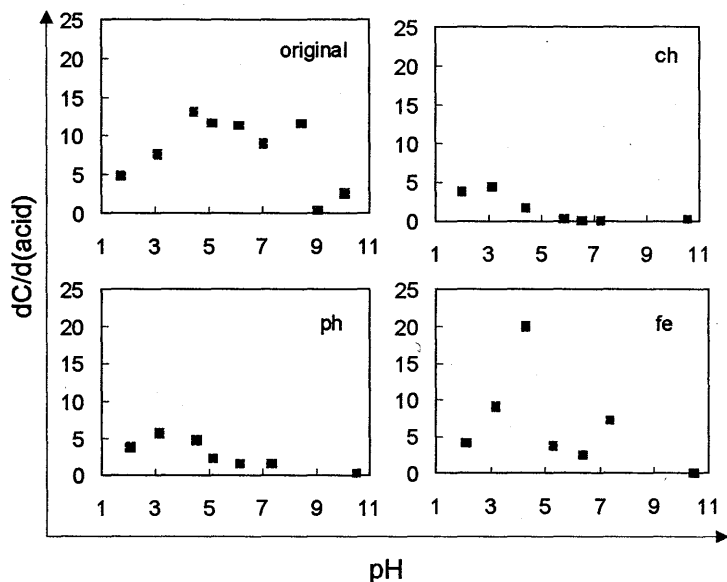


図7-8 各pHに対するdC/d(acid) (Cd)

### 7-3-5 開放系・密閉系での溶出液のpH変化と金属の溶出量

開放系と密閉系のシリアルバッチ試験においては、L/Sに対する溶出液のpHの変化には大きな差が見られた(図7-9)。開放系試験では、溶出液のpHは徐々に低下しているのに対し、密閉系の試験では、始めにpHが上がり、そこから徐々に低下もしくはその値を維持していた。また、開放系のバッチ試験の溶出液の最終pHは、常

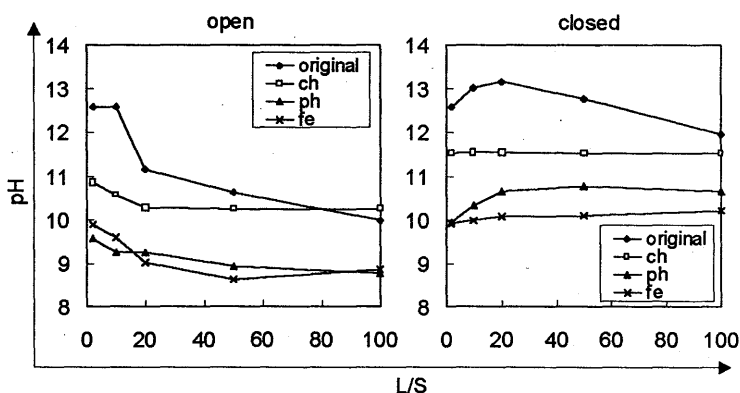


図7-9 溶出液のpH変化

に密閉系のそれよりも1から2程度小さかった。これは空気中のCO<sub>2</sub>の影響であると考えられ<sup>9,10)</sup>、溶出試験の操作においては空気中のCO<sub>2</sub>が無視できないことが分かる。

つづいて、金属の溶出量に着目したが、Pb, Cd, Cu, Znについては処理物からはいずれもほとんど溶出していなかった。そこで原灰からの金属のみについて、溶出量を図7-10に示す。密閉系試験でのPb, Zn, Cuは開放系試験よりも多く溶出していた。

これに対して、NaとKはいずれの物質からも高濃度で溶出しており、密閉系、開放系で差はほとんどなかった。原灰からの可溶性塩類の溶出量を図7-11に示す。NaとKは処理物から原灰よりも高濃度で溶出していた。原灰と比べて含有量が増加しているのは、キレート処理物のNaのみであり、高濃度の溶出を示した原因は明らかではなかった。しかし、廃棄物からの環境負荷を考慮すると、従来注目されている重金属のみならず、Na、K、Cl、 $\text{SO}_4$ などの可溶性塩類などを含めたさまざまな元素に着目する必要がある。また今回は検討できなかったが、中性域で高濃度の溶出を示すオキソアニオンの溶出性も重要である。

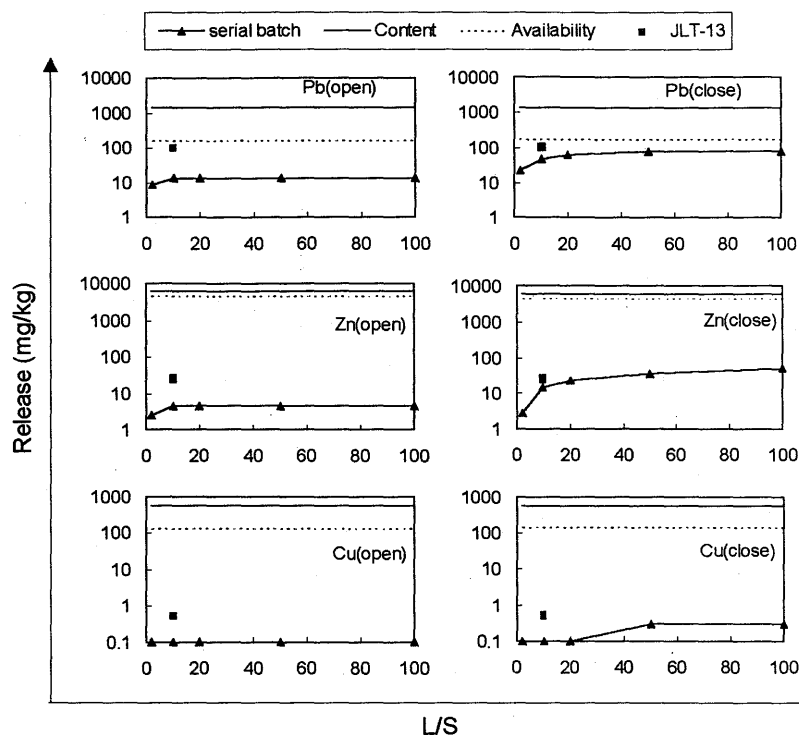


図7-10 シリアルバッチ試験での金属類の溶出量

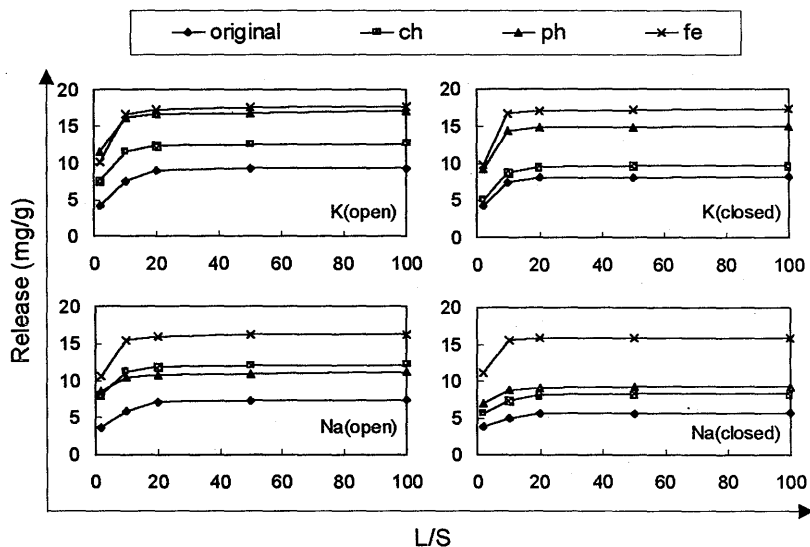


図7-11 シリアルバッチ試験での金属類の溶出量

7-3-6 溶出液のpHとpe

溶出液のpeをpHに対してプロットした(図7-12)。ここでpeとは、電子密度の逆数の対数で、標準酸化還元電位 $E_H$ とは、 $pe = E_H/59.2$ の関係がある。酸化された水をHClとNaOHを用いてpHが4~13になるように調整するとその時のpHとpeの関係は、傾きがほぼ1の直線となることが知られている<sup>11)</sup>。飛灰やその処理物の溶出液に関しても、ほぼ同様の直線関係が見られた。ただし、いずれも非常に強い還元性を示していた。直線のY軸切片は物質の酸化還元特性を示しているが、キレート処理物(ch)はY軸切片が最も小さく、これはキレート剤の強い還元性容量を示していると考えられる。

これは酸化還元特性試験の結果とも整合している。酸化還元特性試験から得た還元性容量の値を表7-5に示す。リン酸処理物とフェライト処理物の還元性特性値は原灰よりも小さいが、これはフェライト化処理は、酸化鉄の結晶格子を生成するために、空気酸化を行っており、その酸化反応によるものであると思われる。これに対して、キレート処理物は処理によってより還元性が強くなっていた。

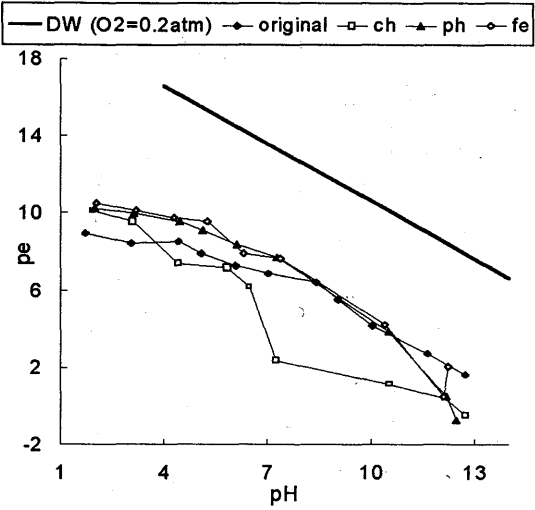


図7-12 pHとpeの関係

表7-5 試料の酸化還元容量 (unit: mmol O <sub>2</sub> /g)				
Sample	original	ch	ph	fe
redox capacity	387.8	448.8	235.0	188.1

### 7-3-7 開放系と密閉系での溶出液の酸化還元ポテンシャル

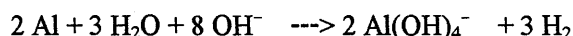
シリアルバッチ試験の溶出液の $E_H$ （標準酸化還元電位）を、その溶出液のpHに対してプロットした（図7-13）。黒い記号（●◆■等）が密閉系の試験結果を、白い記号（○◇□等）が開放系の結果をそれぞれ表している。

酸化還元電位はpHの関数でもあるので、pHが異なる試料の $E_H$ の値を直接比較しても意味がない。そこでそれらを比較するために、HClとNaOHでpHを変化させた蒸留水における $E_H$ とpHの関係を破線で表し、図中に併せて示した。この直線の位置および傾きと各溶出液の酸化還元状態とを比較することで、各溶出液の酸化還元状態を比較することが出来る。

いずれの結果を見ても、開放系の溶出液の $E_H$

は、密閉系のそれと比較して高かった。これは空気中の $O_2$ の影響により、酸化雰囲気になっているからであると考えられる。

原灰の密閉系試験については、L/S=2の段階で最も低い酸化還元状態を示していた。この時に、容器が膨張していたのが確認された。これは、以下の化学式で説明される試料中の金属アルミニウムと蒸留水との接触による水素ガスの発生に起因するものと思われる。



なお、溶出試験中に原灰から水素ガスが発生していることは、ガスクロマトグラフによって確認された。これに対して、処理物の溶出試験では容器の膨張は確認されなかった。処理物は、薬剤によって処理される段階ですでに水と接触しているために、すでに水素が発生して（揮散して）いると予想されるのに対し、原灰にとっては溶出試験が水との接触の最初の機会であり、原灰からのみ水素の発生が確認されたものと思われる。この飛灰が水と接触して水素を発生する問題については、やや視点を変えて、9章でさらに詳しく議論する。

キレート処理物は概して還元的であり、開放系での溶出液の $E_H$ は他の処理物と比べてもより低い。さらにキレート処理物は、試験を繰り返しても同じpHで $E_H$ のみが上昇している。これはこのキレート処理物が、シリアルバッチ試験の間に徐々に酸化されて酸化還元状態が変化していることを示しているが、見方を変えるとキレート処理物の持つ高い還元性容量によって、溶出液のpHが低下することを防いでいると考えることができる。すなわちキレート処理物は、その還元性容

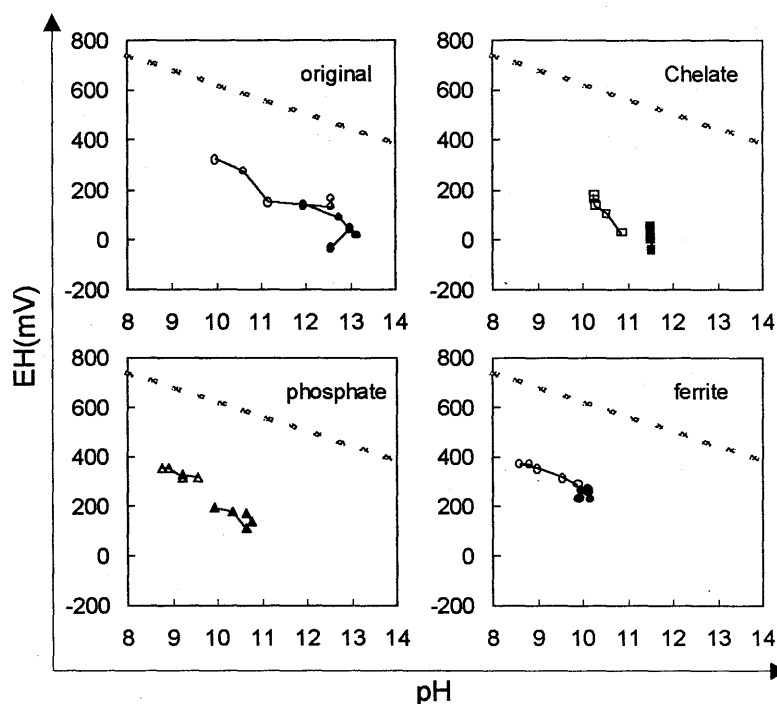


図7-13 シリアルバッチ試験におけるpHと $E_H$



量により酸に対する緩衝容量を有していることがわかる。これは、pH変動を考慮した場合の重要な金属類の溶出抑制効果であると言えよう。したがって、このような廃棄物に対しては、pH依存性試験のようなpHの変動時の影響のみならず、酸化還元電位の変化した場合の溶出挙動についても検討することが望ましいと考えられる。これに対して、リン酸処理物 (ph) とフェライト処理物 (fe) のプロットは破線とほとんど平行になっている。これはこれらの物質が試験中に酸化も還元もされていないことを示しており、還元容量はほとんどないことが分かる。

一般的に、キレート処理物のような還元性に基づいて処理をされた廃棄物が酸化されるのは避けるべきであると考えられる。このような視点は、廃棄物処理の段階でも考慮されるべきであろう。

7-3-8 物質の有効拡散係数と屈曲率

溶出が拡散に支配されると考えられる埋立などで閉じ込められた状況下での溶出量を定量化するために、処理が物理的挙動に与える影響を把握することが重要である。そこでマトリクスと反応しない元素であるNaを用いた拡散チューブ試験を行って、処理物の屈曲率 (tortuosity) を測定した。各物質に対するNaのpDeの値、すなわち有効拡散係数の逆数の対数値を表7-6に示す。屈曲率はDo/Deで求められる。DoはNaの水中でのイオンの拡散係数で、22℃でpDo = 8.88である<sup>12)</sup>。いずれの処理物もpDeの値は原灰よりも大きくなっている。これは薬剤の添加により、沈殿性の高密度の物質を形成していることによると考えられる。これは、フェライト処理物で最も顕著であった。

表 7-6 各試料のpDeと屈曲率

material	original	ch	ph	fe
pDe	9.59	9.85	9.84	10.02
屈曲率	10 <sup>0.71</sup>	10 <sup>0.97</sup>	10 <sup>0.96</sup>	10 <sup>1.14</sup>

#### 7-4 本章の結論

都市ごみ焼却飛灰の薬剤処理について評価するために、リン酸系処理薬剤、キレート処理剤、フェライト処理の、わが国における代表的な3種類の薬剤処理物と未処理の飛灰の溶出挙動を比較し、溶出挙動の特性化と評価を行った。本章で得られた結論は以下のようなものである。

1. いずれの処理物も環告13号法の結果は良好であったが、これは単一のバッチ試験のみであり、さまざまな処分後のシナリオにおける種々の環境影響を評価するには不十分であると考えられた。キレート処理は有機性硫化物による重金属の錯体化に基づいており、非常に強い還元性容量を示し、また広いpH域での重金属の固定力を示した。リン酸処理物はアベイラビリティが大きく減少しており、特にPbにおいてその傾向が強かった。フェライト処理物は物理的な安定化効果が大きかった。
2. pH依存性試験を行ったところ、pH依存性試験の形状は、処理物により異なっていた。またpH依存性曲線の形状が似ていても、同じ濃度の溶出を示すために要する酸度は異なり、ANCを考慮して処理効果を評価する必要があると思われた。そこで、pHに対する元素の溶出濃度の変化を、その濃度変化を引き起こすのに必要となる酸添加量との比で評価したところ、薬剤の処理効果を確認することが出来た。
3. 最終的な溶出液のpeを溶出液のpHに対してプロットしたところ、直線関係が認められた。
4. 溶出試験における大気の影響を考慮するために、開放系と密閉系でのシリアルバッチ試験を行った。両者の溶出液のpHとORPには、非常に大きな差が見られた。これはそれぞれ空気中のCO<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>の影響であると考えられた。また密閉系試験においては、未処理飛灰からのH<sub>2</sub>の発生も影響していた。

また、廃棄物の適切な管理の観点から以下の結論が示唆された。

1. 焼却灰やその処理物が生成の過程で強い還元特性を有する場合には、それらが酸化されると高い溶出が起こる可能性があるため、大気に接触しないように注意して管理する必要がある。
2. より精巧に考えられた試験で得られた情報では、より正確な物質の挙動の予測が可能である。廃棄物の接触条件の変化（ライナーや覆土の破損、大気との接触など）によってもたらされる変化を定量化することが出来れば、これらの廃棄物の適正な管理に役立つであろう。

## 7章に関連する原著論文と口頭発表リスト

### 論文

- Satoshi Mizutani, Hans A. van der Sloot, Shin-ichi Sakai : Evaluation of Treatment of Gas Cleaning Residues from MSWI with Chemical Agents, Waste Management, Vol. 20, No.2/3, pp. 233-240 (2000)

### 口頭発表

- Satoshi Mizutani, Hans A. van der Sloot, Shin-ichi Sakai : Evaluation of Treatment of Gas Cleaning Residues from MSWI with Chemical Agents, in Goumans/Senden/van der Sloot, eds., Waste Materials in Construction: Putting Theory into Practice, Elsevier, Amsterdam, pp.95-104 (1997)
- 水谷 聡, 吉田恒行, 酒井伸一, 高月 紘 : 都市ごみ焼却飛灰とその薬剤処理物からの有害金属の溶出特性, 第18回全国都市清掃研究発表会講演論文集, pp.269-271 (1997)
- Satoshi Mizutani, Hans A. van der Sloot, Shin-ichi Sakai : Evaluation of Treatment of Gas Cleaning Residues from MSWI with Chemical Agents, The Proceedings of the International Conference for the Environmental and Technical Implications of Construction with Alternative Materials, June 4-6, Houthem St. Gerlach, The Netherlands (1997)
- 水谷 聡, 桐山道裕, 酒井伸一, 高月 紘 : 一般廃棄物焼却飛灰とその薬剤処理物からの金属類の溶出挙動の比較, 京都大学環境衛生工学研究, Vol.11, No.3, pp.59-62 (1997)
- 水谷 聡, 桐山道裕, 酒井伸一, 高月 紘 : 都市ごみ焼却飛灰とその薬剤処理物の評価法, 第8回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.979-981 (1997)
- 水谷 聡, 酒井伸一, 高月 紘, 桐山道裕 : 逐次抽出法による焼却灰薬剤処理物の評価, 第19回全国都市清掃研究発表会講演論文集, pp.220-222 (1998)

## 7章の参考文献

- 1) Yang, J., Mosby, D.E., Casteel, S.W. and Blanchar, R.W.: Lead Immobilization using phosphoric acid in a smelter-contaminated urban soil, Environment Science and Technology, Vol.35, pp.3553-3559, (2001)
- 2) Eighmy, T.T., Crannell, B.S., Butler, L.G., Cartledge, F.K., Emery, E.F., Oblas, D., Krazanowski, J.E., Eusden, Jr., J.D., Shaw, E.L., Francis, C.A.: Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion dry scrubber residue using soluble phosphate, Environment Science and Technology, Vol.31, pp.3330-3338 (1997)
- 3) 理化学辞典 第4版 岩波書店 (1987)
- 4) M.A. Sorensen, M. Stackpoole, C. Bender-Koch, R. Bordia, M.M. Benjamin, and T.H. Christensen: Thermal Treatment of Iron Oxide Stabilized APC Residues from Waste Incineration and the Effect on Heavy Metal Binding, WASCON 2000 (2000)
- 5) Christensen, T.H., Lundtorp, K., Jensen, D.L., Sørensen, M.A. Mogensén, E.P.B.: Stabilization of waste incinerator APC-residues with FeSO<sub>4</sub>, WASCON 2000 (2000)
- 6) 大学等廃棄物処理協議会 環境教育部会 : 環境教育テキスト, p.228 (1993)
- 7) Draft NVN 7348: Determination of reducing properties of materials.
- 8) van der Sloot, H.A., de Groot, G.J., and Wijkstra, J.: Leaching characteristics of construction materials

and stabilization products containing waste materials. In: Environmental aspects of stabilization and solidification of hazardous and radioactive wastes ASTM STP 1033 , Cote, P.L. and Gilliam, T.M. Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1989, pp.125-149 (1987)

- 9) Schramke, J.A. : Neutralization of alkaline coal fly ash leachates by CO<sub>2</sub> (g), Applied Geochemistry, Vol.7, pp. 481-492 (1992)
- 10) H.A. van der Sloot: Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching tests and field verification.1996.Waste Management, 16 (1-3), 65-81.
- 11) Lindsay, W. L. : Chemical Equilibria in Soils, A Wiley-Interscience publication (1979)
- 12) International Ash Working Group: An International Perspective on Characterization and Management of Municipal Solid Waste Incineration Residues, Final document, Chapter 20 (1995)

## 第8章 廃棄物の酸中和容量(ANC)とANCを考慮した2段階バッチ試験

### 8-1 はじめに—特性化試験と規制試験

前章までの議論で、pHが変動した場合の廃棄物の溶出挙動を予測するpH依存性試験が廃棄物からの溶出挙動を把握する上で有意義であることが明らかとなった。溶出を支配する化学因子には、2章でも述べたようにpH以外にもORP、吸着能等多くのものがあるが、pHの変動による金属類の溶出挙動の変化は最も大きく、pH依存性試験は、全pH範囲における溶出挙動を把握できるからである。しかし溶出液のpHを2～12に1単位で調整するのは時間と労力を要し、またそのための装置も複雑になる。すなわち、このpH依存性試験は、操作が複雑になることは受け入れた上で、さまざまなpH条件下での溶出挙動を正確に把握することを目指した試験法であると考えられる。

一方、現在のわが国の溶出試験である環告13号法は、埋立処分方法を決定したり（遮断型処分場へ処分するか、管理型処分場へ処分するか）、適正処理がなされているか否かを判断するための規制のための試験として使用されている。この規制のための試験には、溶出挙動の把握に加えて、簡易な操作であること、国内の多くの分析機関等でも容易に実施できること、高い再現性が期待できること、等の操作上の視点が求められると考えられる。

2章でも述べたように、溶出試験にはさまざまな用途があり、廃棄物を適正に管理するためには、目的に応じた溶出試験を行うことが必要である。EUの技術委員会TC292は、異なる条件下で使い分けるために以下の3つのタイプの溶出試験が必要であると指摘している<sup>1)</sup>。

- 特性化試験 (characterization test)

廃棄物に関するあらゆる溶出特性を調べるための試験

- 規制試験 (compliance test)

規制値を満足しているかを知るための試験

- 現場確認試験 (on site verification test)

埋立地、中間処理施設（廃棄物処理場、リサイクル施設）などでの廃棄物受入時に、その組成や化学的性状が事前の報告と一致しているか否か、著しい溶出性を有していないか、などを把握するための簡易試験

この分類に基づいた、各試験に求められる情報と要件は表8-1に示すようなものであると考えられる。本論文でこれまで議論してきた、pH依存性試験やアベイラビリティ試験等は、特性化を意識した試験法であると考えられ、例えばpH依存性試験を、規制試験として、全ての廃棄物に課すことは、かなりの時間や労力を要することになり、現実にはかなり難しい。pH依存性試験を特性化試験として位置づけた場合のpH依存性試験の現実的かつ具体的な活用方法としては、例えば以下のようなものが考えられる。

- 廃棄物の処理剤や処理技術を評価するためにpH依存性試験の結果の公表を義務づける。

環告13号法の結果に基づいて廃棄物の安定化処理の効果が見られたという報告がなされることが多いが、元の廃棄物と安定化処理物のpHが異なっていれば、溶出量が抑制されているかどうかを正確に判断することは出来ない。新しい処理薬剤の性能評価や、処理効果の把握のためには、pH依存性試験を行い、pHが変動した場合の溶出挙動に基づいて判断する必要

がある。

- 最終処分場で、ある廃棄物（性状、含有量等がほぼ一定であることが予想されるもの）を長期的に受け入れるに当たり、受入段階でpH依存性試験を行って性状を把握する。

これは廃棄物からの汚染物質の溶出の可能性を全てのpHにわたって把握するのと同時に、廃棄物の適正管理につながる可能性がある。例えばアルカリ側ではある金属がより溶出しやすい、といった溶出挙動に関する情報をあらかじめ把握することができれば、最終処分場の側でも高アルカリ含有廃棄物との混合理立は可能な限り避けるといった対処方法をとることができる。

表 8－1 各種溶出試験に求められる情報と要件

試験の種類	把握すべき情報	試験体系に求められる要件
特性化試験	<ul style="list-style-type: none"><li>● 広いpH領域での溶出特性</li><li>● 特殊な条件下での溶出挙動</li><li>● あらゆる化学物質が望ましい</li><li>● 薬剤処理物などでは、薬剤自体の溶出特性</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>● 分析装置は複雑でも良い</li><li>● 長期間を要しても良い</li><li>● 複数の試験の組合せでも良い</li></ul>
規制試験	<ul style="list-style-type: none"><li>● 規制値との比較</li><li>● 現在の規制項目</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>● 比較的簡易な分析装置を用いること</li><li>● 比較的短時間（1日程度）で判定できること</li><li>● 操作のステップは、多くとも2段階程度であること</li><li>● 高い再現性を有すること</li><li>● 国内のあらゆる機関で実施可能なこと</li></ul>
現場確認試験	<ul style="list-style-type: none"><li>● pH、ORP、電気伝導度など特徴的かつ短時間で測定できる化学指標</li><li>● 代表的な化学物質の溶出濃度と規制値との比較</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>● かなり簡易な分析装置を用いること</li><li>● 短時間（1時間以内、できれば10分程度）で判定できること</li><li>● 簡単な試験操作で実施できること</li></ul>

一方、規制のための試験という視点から言えば、現在の環告13号法は、操作や装置が簡単であるという点からは、好ましい試験法であるとも言えるが、これまでの議論でも明らかなように、pHが変動した場合の溶出挙動を把握できないと言う問題点があり、環境影響を考えた場合に、得られる情報量が非常に少ないと思われる。すなわち、規制試験において、pH依存性試験などの特性化試験で得られる情報に近い情報を、できるだけ簡単な試験で行うことが求められていると考えられる。

そこで本章では、多数の由来の異なる都市ごみ焼却残渣について、まず廃棄物のpH変化に大きな影響を与える廃棄物の酸中和容量（ANC）の分析及び定量的な評価を行う。さらに、その中でも初期pHが大きく異なり、pH依存性曲線がよく似ていると思われる廃棄物として、排ガス処理方式の異なる3種類の都市ごみ焼却飛灰と、3種類の薬剤を用いて処理した処理飛灰を選定し、現在の環告13号法のような試験としての簡便性を維持しつつ、特性化試験で得られるような情報を

得るための規制試験の枠組みについて検討することとする。

## 8-2 規制試験とpH変動を考慮した溶出試験

### 8-2-1 規制試験で把握すべき溶出挙動

蒸留水を用いた環告13号法は、溶媒にアルカリ成分を緩衝する能力がないことに起因する金属類の過小評価を指摘されることが多い。しかし廃棄物からの溶出挙動を考えた場合、アルカリ条件下での溶出現象に着目した検討（4章）で、Pbがアルカリ条件下で酸性条件下での溶出試験結果よりも高濃度の溶出を見せたことから明らかなように、アルカリ性の廃棄物であれば、アルカリ条件下での溶出現象の把握は重要である。また蒸留水での溶出試験は、廃棄物の性状を反映する試験であり、さらに5章でも明らかにしたように、カラム試験において、溶液との接触の初期段階で廃棄物からの重金属類の溶出が顕著であったことから、初期段階での廃棄物性状を反映した溶出挙動の把握は非常に重要である。すなわち現在の環告13号法は、廃棄物の埋立直後から短期的な溶出挙動を示す試験であり、非常に重要な情報を与える試験法であると考えられる。この廃棄物の初期性状に関する情報は、抽出溶媒のpHを低くしてしまうと得ることができなくなる。それは例えば、酸性条件下での溶出挙動を重視し、一見、安全側の情報を得ることが出来ると考えられるTCLPにおいて、中性条件下～アルカリ条件下で高濃度の溶出を示す元素であるPb, As, Seなどを過小評価することがあると指摘がある<sup>2)</sup>ことから分かる。

しかし一方で、最終処分された廃棄物の長期的なpHの変化とその時の金属の溶出挙動を把握することは非常に重要であり、そのための対応はやはり必要である。

以上を考えると、廃棄物からの金属溶出の有害性を把握するためには、初期段階あるいは短期的な挙動を把握するための試験と、長時間を経過し、pHが変動した条件での挙動を把握するための試験の、少なくとも2種類の試験が必要なのではないかと考えられる（図8-1）。

ところで、長期的なpH変化を含めた挙動を考えるに当たり、pHが低下した場合に高濃度の溶出が起きるとしても、pHが低下しなければ、その溶出は起こらないと考え、実環境での廃棄物からの溶出性の評価に当たっては、pH依存性試験のような廃棄物のpHが変動した場合の溶出量の把握とともに、廃棄物のpHが実環境中でどのように変動するのかという情報を把握することも重要であると考えられる。長期的なpHの変化については、空気中のCO<sub>2</sub>の影響等もあるため、pHの低下を念頭に置くのが大切であると考えられるが、実際の廃棄物の酸/アルカリ特性や廃棄物のおかれる環境を考えると、必ずしもそうとは言い切れない。対象廃棄物の初期pHと埋立地の環境により、考慮すべきであると考えられるpHの範囲について、表8-2に示す。

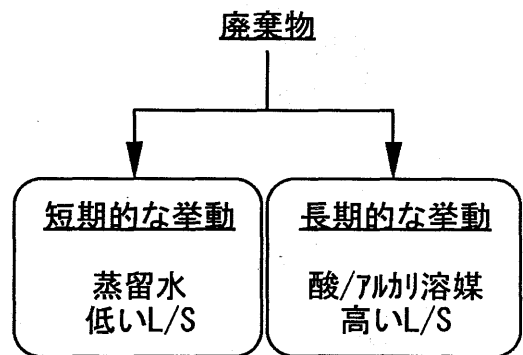


図8-1 廃棄物のpH変化を考慮した溶出試験

表 8-2 対象廃棄物、埋立地の酸／アルカリ特性と注意すべきpH範囲

		対象廃棄物の初期pH				
		pH $\leq$ 4	4<pH $\leq$ 6	6<pH $\leq$ 8	8<pH $\leq$ 11	11<pH
埋立地 環境 (主に 処分 され てい る廃 棄物)	アルカリ性 (焼却残渣, アルカリ性 汚泥など)	$\leq$ 6	4 $\sim$ 10	4 $\sim$ 12	6 $\sim$ 13	8 $\sim$ 13
	中性 (おがくず, 中性ダ ストなど)	$\leq$ 4	4 $\sim$ 6	4 $\sim$ 8	4 $\sim$ 11	8 $\sim$ 12
	酸性 (生ごみによる有機 酸, 酸性汚泥など)	$\leq$ 4	3 $\sim$ 6	3 $\sim$ 8	4 $\sim$ 11	8 $\sim$ 12

\* pHは、およその値である

この表で示したpH変化は、やや定性的なものであり、表に示した予測されるpHについても、およその数値を書き入れている。例えばアルカリ性の焼却残渣が主体であるような埋立地で、初期pHが高い廃棄物の場合には、長期的な挙動としても、アルカリ性領域を中心に考えるべきであると考えられる。また中性～弱酸性の廃棄物については、アルカリ性の廃棄物が主体である埋立地では、アルカリとの接触時の挙動を、また酸性になることが予想されるような埋立環境の場合には、長期的には、酸性条件下での挙動を考慮すべきであると考えられる。そこで、各廃棄物と埋立地環境により、予測されるpHの変化と、それに伴って行うべき試験方法の案を表8-3に示す。

表 8-3 対象廃棄物、埋立地の酸／アルカリ特性と行うべき溶出試験

		対象廃棄物の初期pH				
		pH $\leq$ 4	4<pH $\leq$ 6	6<pH $\leq$ 8	8<pH $\leq$ 11	11<pH
埋立地 環境 (主に 処分 され てい る廃 棄物)	アルカリ性 (焼却残渣, アルカリ性 汚泥など)	①pHは低下するが 変化は少ない  環告13号法	②pHは低下するが、上昇もあり得る 環告13号法+ 酸性溶媒試験, アルカリ溶媒試験			
	中性 (おがくず, 中性ダ ストなど)		③長期的にはpHは低下する  環告13号法+酸性溶媒試験			
	酸性 (生ごみによる有機 酸, 酸性汚泥など)					

まず初期pHが4以下のような低い廃棄物については、埋立地環境に関わらず、長期的なpH変化はそれほど大きくないものと考えられる。もしpHが上昇しても、その時の金属の溶出濃度は、初期pHの段階での溶出濃度と比較して、低いことが予想されるため、環境影響を判断する上でも環告13号法を行えば、充分であろうと考えられる。

初期pHが弱酸性から弱アルカリ性(4 $\sim$ 11)の場合、埋め立てられた廃棄物のpHは、基本的には低下するものと考えられる。この場合には、環告13号法と酸性溶媒を用いた溶出試験が望ましいが、焼却残渣のみを埋め立てているなど、浸出水も高いアルカリ性を示すと考えられる埋立地



では、反対にpHが上昇する可能性も否定できない。このような場合には、酸性溶媒試験に加え、アルカリ性の溶媒を用いた溶出試験を行うことが、望ましいものと考えられる。同時に、浸出水のpHを定期的に把握することが重要である。しかもその測定には、5章で述べたように、CO<sub>2</sub>の影響を極力排除し、埋立地内での浸出水のpHを正確に把握することが必要である。

初期pHが4以上で、埋立地の環境が中性から酸性を示すと考えられるものについては、長期的には、pHの低下した状況を考慮し、環告13号法と酸性溶媒を用いた溶出試験を併用することが望ましいと考えられる。

そこで次節では、この中でも最も重要性の高いと考えられる長期的にpHが低下する条件下での廃棄物に対する溶出試験方法について検討することとする。

## 8-2-2 廃棄物のpH低下を考慮した溶出挙動を把握する試験の枠組み

長期的なpH変化を考慮した溶出挙動を把握するための、酸性溶媒を用いた溶出試験方法の条件を具体的に検討する。

まずpHと酸度についてであるが、廃棄物の最終的なpHは、廃棄物の初期pHと実環境中から与えられる酸度あるいはアルカリ度によって決定される。表8-2では、初期pHと埋立地環境を指標として、マトリクスを作成したが、最終的なpHにはかなりの幅を持たせた記述になっている。これは初期pHのみからでは、最終的なpHを予測することは困難であるからである。これまでに述べた各章の実験において、多くの試料に対しpH依存性試験やアベイラビリティ試験を行ってきたが、廃棄物の溶出液を所定のpHに調整し、その値を維持するために必要とする酸度はかなり異なり、廃棄物ごとに酸に対する緩衝能力（酸中和容量、ANC）には大きな違いがあった。例えば初期pHが同程度であっても、同量の酸度と接触したときのpHの低下の仕方がさまざまであることは、4章で行った酸を用いたシリアルバッチ試験、6章での吸着を評価した時のpH滴定曲線、7章での薬剤処理物の溶出挙動でも指摘できる。これは、速やかにpHが低下する廃棄物となかなかpHが低下しない廃棄物が存在することを意味しており、これらが同一条件下で埋立処分されて同じ酸度に接触すると考えると、それらの廃棄物では考慮すべきpH範囲も変えるべきではないかと考えられる。

したがって、廃棄物の最終的なpHの予測については、廃棄物の溶出液のpHを目標値に設定するのではなく、一定量の酸度を有する溶媒を用いて溶出試験を行うことで、把握するべきであると考ええる。そこで、長期的な挙動を見るための溶出試験としては、一定量の酸度を与えることが出来る酸性溶媒による抽出試験が好ましいと考えられる。また、その時の酸度であるが、米国の公定溶出試験法であるTCLPでは、実環境中で考えられる最悪の状況を再現するとして1.995meq/g-waste (99.75mmol/L のCH<sub>3</sub>COOHでL/S=20)の酸度の酢酸を溶媒に用いることとされており、このレベルを想定するのが現実的であると思われる。

また溶出試験の方法については、一度溶出試験を行った試料を濾過した残渣を再び溶出試験を行うシリアルバッチ試験が有効であると考えられる。シリアルバッチ試験は、オランダのアベイラビリティ試験<sup>3)</sup>、シリアルバッチ試験<sup>4)</sup>、EUのCEN Test<sup>5)</sup>などで採用されている試験法である。

前節で述べたように、初期段階での溶出現象と、長時間経過後の溶出現象を把握するに当たり、溶出液のpHの変化とならんで、もう一つ溶出挙動に影響を与える因子として、初期段階と長期的な溶出液中の共存物質が異なることが挙げられる。例えば、Na、K、Clなどの可溶性塩類は、最

終処分後の比較的早い段階で、高濃度で溶出してしまうと考えられ、長期的な溶出を考えるとときには、可溶性塩類の濃度が低くなっていることが考えられる。例えば、アベイラビリティ試験において直接pHを4に維持する場合とpHを一旦7に維持して濾過した後、pHを4に維持した場合の溶出量を比較した筆者らの実験で、直接pHを4に維持した場合の方が溶出量が大きくなる現象が確認されている<sup>9)</sup>が、これは、第一段階で可溶性塩類が溶出しており、その結果、pH4の抽出操作では、イオン強度が低下したためではないかと考えている。またvan der Slootらは、経時的な溶出試験を提案する根拠として、硫酸イオンが初期段階で流出した後、Baの溶出が顕著となる例を指摘している<sup>2)</sup>。このような経時的な挙動についても、シリアルバッチ試験を行うことで、ある程度把握が可能であると考えられる。

そこで本研究では、廃棄物の埋立地でのpH変化を考慮した溶出試験として、まず環告13号法を行って初期の廃棄物自身のpHでの溶出を把握し、続いて酸性溶媒を用いて酸性条件下での溶出を把握するというような2段階のシリアルバッチ試験を考えた(図8-2)。酸性溶媒を用いた溶出試験の具体的な条件は、次節で述べることとする。

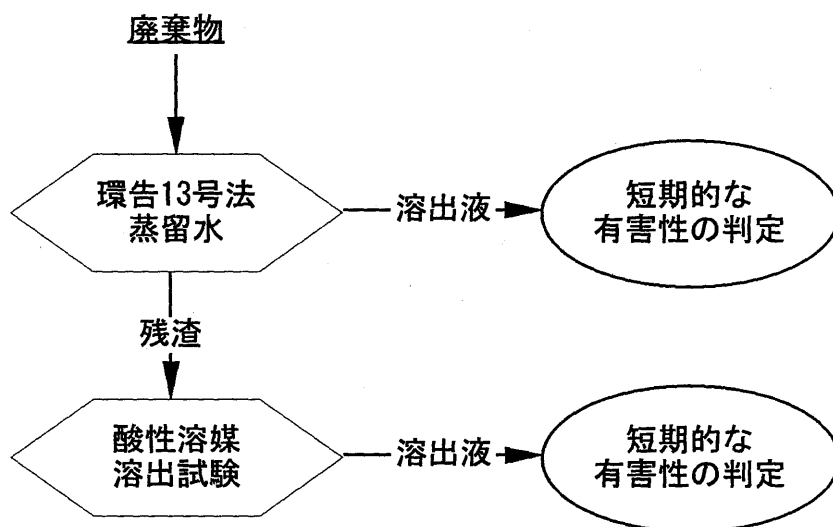


図8-2 廃棄物のpH変化を考慮した2段階溶出試験の枠組み

### 8-3 廃棄物のANCとANCを考慮した2段階バッチ試験

#### 8-3-1 実験試料

##### 1) 廃棄物のANCの測定

以下に示す10種類の廃棄物を実験試料とした。

- 都市ごみ焼却飛灰 7種
- 1種類の都市ごみ焼却飛灰を3種類の薬剤を用いて処理した薬剤処理飛灰 3種

これらの試料の金属含有量について表 8－3 に示す。

表 8－3 実験に用いた試料

試料	炉形式・排ガス処理 等	pH	含有量			
			Cd	Pb	Cu	Zn
A飛灰	ストーカ・乾式	12.4	74	1,400	570	6,000
B飛灰	ストーカ・乾式	12.2	76	1,920	408	5,470
C飛灰	ストーカ・湿式	10.0	125	4,980	1,060	15,100
D飛灰	ストーカ・湿式	7.3	337	7,790	2,245	30,570
E飛灰	流動床・半乾式	12.5	27	1,250	1,900	2,195
F飛灰	流動床・乾式	9.7	15	974	2,540	3,955
G飛灰	流動床・湿式	10.1	17	2,260	5,390	6,300
A-ch	(飛灰Aのキレート処理物)	12.4	45	694	330	4,220
A-ph	(飛灰Aのリン酸処理物)	11.0	43	680	320	4,120
A-fe	(飛灰Aのフェライト処理物)	10.6	64	884	310	6,300

## 2)ANCを考慮した 2 段階バッチ試験

上記実験に用いた試料のうち、都市ごみ焼却飛灰 3 種 (A飛灰, B飛灰, C飛灰), A飛灰を 3 種類の薬剤で処理した処理物を対象とした。いずれの試料も粉体状であり、実験には、すべて有姿のまま用いた。

### 8－3－2 実験方法

#### 1)廃棄物のANCの測定

ANCの測定方法には多くのものが提案されているが、今回は、アベイラビリティ試験でのANCをその値とした。この方法を採用したのは、pH 7 までのANC (ANC<sub>7</sub>) と pH 4 までのANC (ANC<sub>4</sub>) とをそれぞれ測定できること、アベイラビリティ試験を行えば、そのデータを流用できること、3 時間の滴定は十分長いと判断してよいと思われること、等である。具体的操作は以下の通りである。

ガラスビーカーに試料 8 g と蒸留水 400 mL を加え、攪拌しながら pH を監視し、適宜 1 N 硝酸を加えながら pH を 7 に 3 時間保った。0.45 μm のメンブランフィルターで濾過した濾液を検液 1 とした。さらに、濾紙上の残渣に再び蒸留水 400 mL を加え、攪拌しながら適宜 1 N 硝酸を加え、pH を 4 に 3 時間保った。この溶出液を 0.45 μm のメンブランフィルターで濾過した濾液を検液 2 とした。検液 1, 2 中の各金属濃度を分析し、最終的な溶出量は、廃棄物 1 kg 当りに溶出した金属量で表した。また pH を維持するのに必要とした硝酸の当量から廃棄物の ANC を求めた。pH を 7 に 3 時間維持するのに必要な酸度を ANC<sub>7</sub>, pH を 7 に維持した廃棄物の pH を 4 まで低下させ、pH を 4 に 3 時間維持するのに必要な酸度を ANC<sub>7-4</sub> とした。また ANC<sub>7</sub> と ANC<sub>7-4</sub> とを加えたものを ANC<sub>4</sub> とした。

#### 2)ANCを考慮した 2 段階バッチ試験

埋立直後の溶出挙動と共に、実環境中での pH が低下した条件下での溶出挙動を把握するために、

図8-4に示すような環告13号法と炭酸を用いた組み合わせた2段階のシリアルバッチ試験を行った。

まず第1段階として、環告13号法を行った。ただし2段階のバッチ試験を行う際に、濾紙上に残った試料を再び試験に供する必要があるため、環告13号法で定められているガラス繊維濾紙の代わりに、濾紙と試料を分離しやすいメンブランフィルター（孔径 $1.0\mu\text{m}$ ）を用いて濾過をした。この濾液を検液1とした。

つづいてメンブランフィルター上に残った残渣に対し、450mLの $\text{CO}_2$ 飽和溶液を加え（ $\text{L/S}=90$ ），さらに6時間の振とうバッチ試験を行った。振とう後、溶出液のpHを測定し、孔径 $1\mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾過した濾液を検液2とした。

この2段階のバッチ試験の試験条件の設定理由は以下の通りである。

まず溶媒についてであるが、炭酸は、最終処分後の廃棄物に対して現実的な酸性溶媒であり、また5章で示したとおり、大気中の $\text{CO}_2$ による中和作用は大きいことが挙げられる。また、2章でも述べたように炭酸は弱酸であることから、pHが比較的高い溶液でありながら、廃棄物に大きな酸度を与えることが出来るという特徴がある。これは溶媒のpHが低くなりすぎず、現実的なpH範囲での溶出操作を行うことが出来ることを意味する。もし同様の酸度を有する溶媒を硝酸で用意する場合には、そのpHは約1.6となり、現実の溶媒と比較して非常に低くなる。また炭酸は取り扱いも比較的容易である、などの理由から採用することとした。

炭酸（ $\text{CO}_2$ 飽和溶液）は、蒸留水に $\text{CO}_2$ を600mL/minの速度で60分間通気して調整し、溶媒のpHは4.0であった。またその時の液中の $\text{CO}_2$ 濃度は、 $\text{CO}_2$ 分圧を1 atm、水温を $25^\circ\text{C}$ 、炭酸イオンの解離定数を $\text{pK}_1=6.35$ 、 $\text{pK}_2=10.33^{7)}$ とすると21.6mmol/Lであり、この溶媒から廃棄物1gあたりに供給される酸度は、炭酸が2段階解離すれば3.74meq/g、1段階解離の場合は1.87meq/gとなる（ $\text{L/S}$ が90の場合）。これは、米国の公定溶出試験法であるTCLPで規定されている酢酸による酸度1.995meq/g（99.75mmol/Lの $\text{CH}_3\text{COOH}$ で $\text{L/S}=20$ ）とほぼ同じレベルである。

また $\text{L/S}$ については最大溶出可能量を示すとされるアベイラビリティ試験を参考とし、累積の $\text{L/S}$ が100となるように設定した。この $\text{L/S}$ の値は、溶媒が与える酸度とも関連しており、上記の炭酸溶液を溶媒としたときに、廃棄物に与える酸度がその点からもこの $\text{L/S}$ は妥当なのではないかと考えられる。

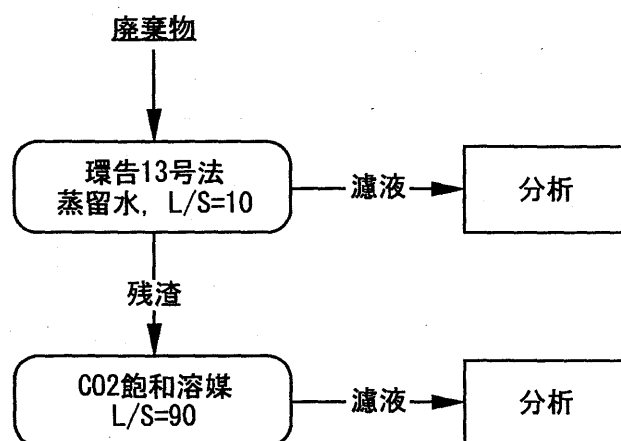


図8-4 ANCを考慮した炭酸を用いた2段階バッチ試験の枠組み

## 8-4 結果と考察

### 8-4-1 廃棄物のANC

各廃棄物のANCを表8-4に示す。アベイラビリティ試験で得られたANC<sub>4</sub>は、最大で10.5meq、最小で0.89meqと同じ都市ごみ焼却飛灰でも10倍以上の開きがあり、実環境で酸性溶媒と接触した場合に示す最終的なpHは大きく異なることが予想された。したがって、これらの残渣の最終処分後における潜在的な有害性を把握するためには、pHが変動した場合の挙動を把握するとともに、廃棄物のpHがどの程度変化するかを把握すること、すなわち評価するpH域を把握することが重要であると考えられる。ここで各廃棄物の初期pH（環告13号法のpH）

に対してANC<sub>7</sub>とANC<sub>4</sub>をプロットし、線で結んだ（図8-5）。この図（以下、pH-ANC図と呼ぶ）では、プロットの位置が高いほど酸と接触しても、その廃棄物のpHが低下しにくいことを示す。D飛灰、F飛灰、C飛灰、G飛灰は、pHもANCもA飛灰、B飛灰、E飛灰と比較して小さく、環境中では相対的にpHが容易に低下することが予想される。A飛灰とB飛灰、E飛灰は、いずれも初期pHが12を越えているが、ANCには差が見られ、同一の酸度と接触すれば、A飛灰の方がpHが低下しやすい。pHとANCの関係を見ると、概して、初期pHが高い試料ほどANCの大きい傾向があるが、A飛灰とB飛灰のように初期pHとANCの大きさが逆転する場合もあり、初期pHのみでは、ANCの大小を判断することは出来ないことがわかる。またANC<sub>7</sub>とANC<sub>4</sub>との間の距離（ANC<sub>7,4</sub>）は、その廃棄物がpH7からpH4に低下するまでの、中性から弱酸性域での緩衝容量を表す。この緩衝容量も廃棄物により異なり、これは廃棄物の化学組成に由来するものと思われる。またANC<sub>7,4</sub>とANC<sub>7</sub>や初期pHには直接の関係はなく、例えばC飛灰とF飛灰を比較すると、前者の方がpH7までは先に低下するが、pH4まで低下するのはF飛灰の方が早い。

図8-6は、都市ごみ焼却飛灰（A飛灰）とその薬剤処理物についてのpH-ANC図である。環境中で最もpHが低下しにくいと考えられるのは未処理の飛灰である。キレート処理物（A-ch）は、pHは原灰とほぼ等しいが、ANCは低下している。またリ

表8-4 廃棄物のANC (meq/g)

試料	ANC <sub>7</sub>	ANC <sub>4</sub>
A飛灰	4.44	6.94
B飛灰	9.46	10.48
C飛灰	0.49	2.79
D飛灰	0.87	2.77
E飛灰	8.78	10.69
F飛灰	0.78	2.41
G飛灰	1.03	2.83
A-ch	2.49	4.98
A-ph	0.84	3.73
A-fe	0.74	2.99

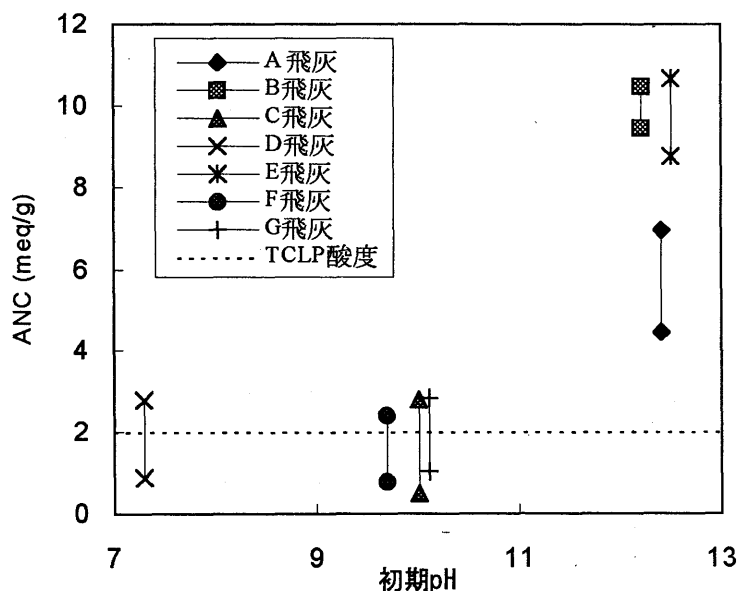


図8-5 都市ごみ焼却飛灰のpH-ANC図

ン酸処理物 (A-ph) やフェライト処理物 (A-fe) は、pHもANC<sub>7</sub>も低下しており、実環境中ではpHは低下しやすいと考えられる。ただし、ANC<sub>7.4</sub>の大小を比較すれば、リン酸処理物のそれが最も大きく、長時間を要し、中性域での緩衝能力はリン酸処理物が大きいことが分かる。

ANCが異なるということは、実環境や溶出試験において、廃棄物に同量の酸が接した場合のpHの変化域が異なることを意味している。例として、米国の公定試験であるTCLPの溶媒の酸度 2 meq/gのラインを図8-5、図8-6に入れた。TCLPは、廃棄物にとっての実環境中での最悪の状況下での接触条件を想定

して試験条件が決められており<sup>8)</sup>、ここで想定されている酸度が将来に渡って廃棄物に供給される最大値であると考え、図8-5でANC<sub>7</sub>が点線より下にあるD飛灰、F飛灰、C飛灰、G飛灰は、最終pHは7より低くなるのに対し、A飛灰、B飛灰、E飛灰ではMSWIFA-Cでは、低下してもアルカリ性を維持することが分かる。このように、廃棄物ごとに異なるpHの低下範囲を予測することは、実環境中で廃棄物のpHが低下した時の有害性の把握をどのpH域で評価すべきかを考える際に役立つと考えられ、今後、多くの廃棄物に対してANCのデータを得ることが重要であると考えられる。また、このような各廃棄物のpH特性を記述するためには、ここで述べたpH-ANC図が非常に有効であると考えられる。

#### 8-4-2 ANCを考慮した場合のpH変動範囲と溶出挙動

炭酸を用いた2段階バッチ試験の結果をpH依存性曲線とともに図8-7(a)~(c)、図8-8(a)~(c)に示す。横軸には最終pH、縦軸には溶出量(溶出濃度×L/S)をプロットした。第1段階での抽出操作である環告13号法の結果を■印で、第2段階でのCO<sub>2</sub>飽和溶液抽出試験法での溶出量を▲印で、溶出液のpHに対して示した。また、わが国のPbとCdの埋立判定基準値(L/S=10で0.3mg/L)を溶出量に換算した3mg/kgのライン、ZnとCuについては排水基準(それぞれ3mg/L, 5mg/L)を溶出量に換算した30mg/kg, 50mg/kgのラインを示した。なお、検出下限以下の場合には、白抜き(□, △)で示している。

本論文で既に述べたように、環告13号法で得られた溶出量はほぼpH依存性曲線上に存在し、廃棄物中の化学物質に支配されたpHでの溶出量を示している。したがって、廃棄物のpH(溶出液のpH)が変化すれば、pH依存性曲線にしたがって金属の溶出濃度は変化することが予想される。すなわち、現在の環告13号法は、廃棄物の初期の段階でのpHと金属の溶出挙動を把握していると考えられる。

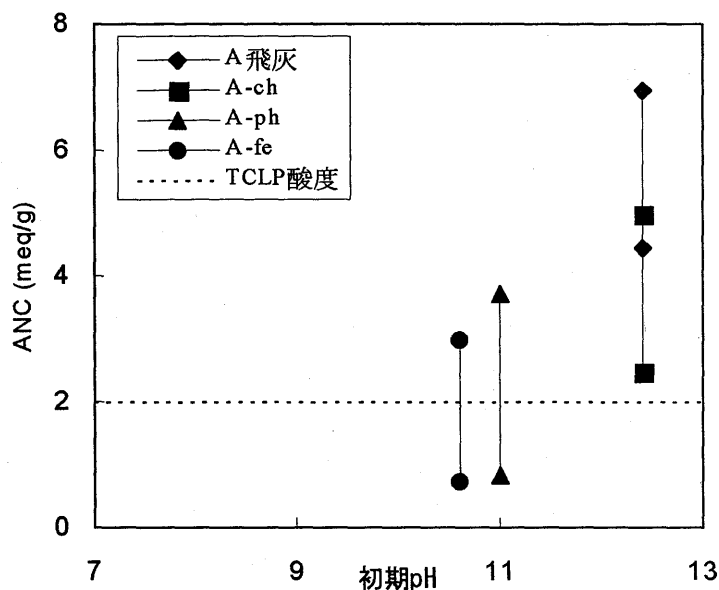


図8-6 都市ごみ焼却飛灰(A飛灰)とその薬剤処理物の初期pHとANC

これに対して、第2段階でのCO<sub>2</sub>飽和溶液バッチ試験の結果からは、長期的なpH変化とその時の金属の溶出量を知ることが出来る。特に廃棄物(のANC)によって、最終的なpHの低下の程度が大きく異なることを知ることが出来る。

たとえばA飛灰は、初期段階ではpHが高く、Pbの溶出が見られるが、ANCはそれほど大きくないため、長期的にはpHが低下することが予想される。これに伴って、Cd、Cuの溶出量が増加することから、長期的にはこれらの金属の溶出に注意する必要があると考えられる。Znの溶出量は、pHが低下しているにもかかわらず、低下しているが、これは、第1段階で溶出しやすい成分が溶出したなどの原因が考えられ、pH依存性試験とシリアルバッチ試験による溶出挙動の差異が

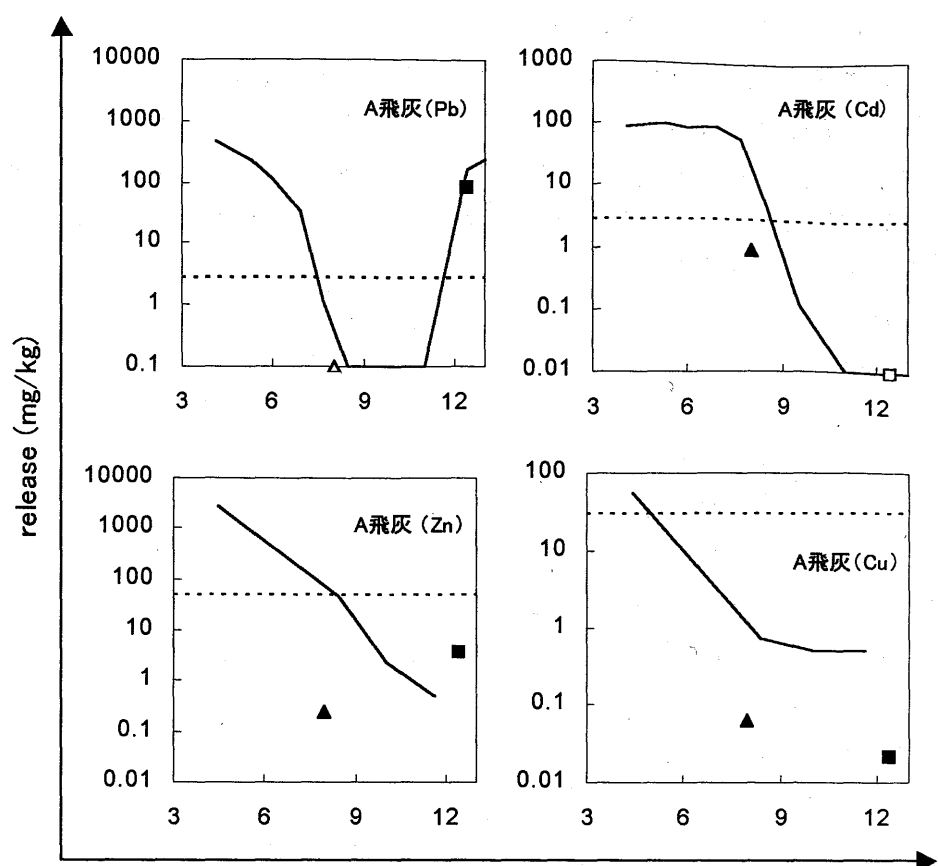


図8-7(a) pH依存性曲線と2段階バッチ試験での溶出量

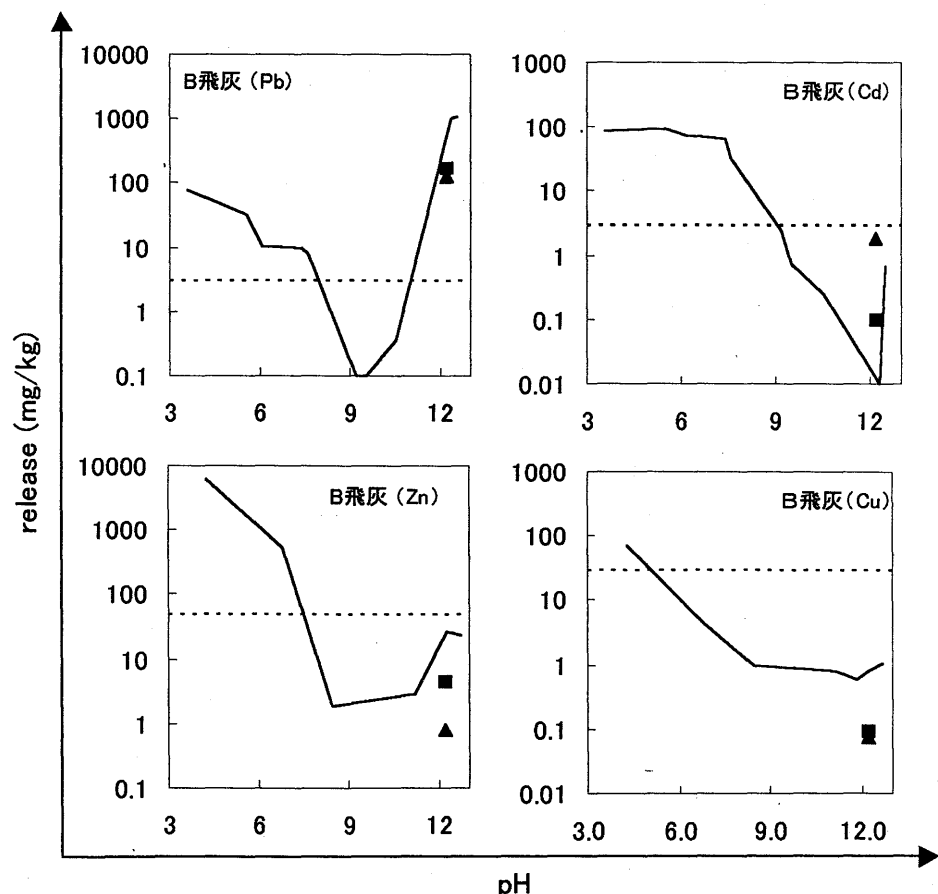


図8-6(b) pH依存性曲線と2段階バッチ試験での溶出量

出ているのではないかと考えられる。

これに対してB飛灰は、ANCが非常に大きいため、実環境中で想定される酸度との接触では、長期的にもpHはほとんど変化しないと考えられる。このようにANCの大きな廃棄物については、アルカリ条件下での溶出挙動に注目する必要がある、これらの廃棄物に、酸性溶媒を用いた低pHでの溶出試験を行うことは現実的ではないのみならず、アルカリ条件下で高濃度の溶出を示すPb、Znや、中性域で高濃度の溶出を示すAs、Seなどの金属の溶出量を過小評価することにつながると思われる。

B飛灰の溶出量に着目すると、第1段階での溶出量と比べて第2段階での溶出量はほとんどが低下している。これは、2つの溶出液でpHがほとんど変わらないため、第1段階の溶出操作で可溶性成分の多くが溶出した可能性と、試料中のCaと溶媒中のCO<sub>2</sub>が反応して、CaCO<sub>3</sub>を生成し、それと共に一部の金属が共沈を生じたのではないかと考えられる。しかしCdの溶出量は、溶出液のpHがほとんど変動していないにもかかわらず増加している。これは、いずれも検出下限付近の濃度が検出され、L/Sが10と90と異なるため、溶出量としては9倍の差となっている為である。これは、溶出量を用いて評価を行っていることに原因があり、規制試験として用いる場合に、このような溶出量による評価法が妥当であるかについて、検討する必要がある。

C飛灰は、環告13号法ではPb、Cd共に溶出しておらず、現在のわが国の試験体系では、非有害と判定されることとなる。しかしながら、長期的にはpHが低下し、その結果Pb、Cdともに埋立判定基準（正確にはその換算値）を越えて溶出する可能性があることが示唆される。したがってこの廃棄物の潜在的な有害性は大きく、注意する必要があることがわかる。また、このような廃棄物を非有害と判定し、その有害性を過小評価してしまうことが現在の環告13号法の問題点であると考えられ、今回行った2段階バッチ試験は、環告13号法を改善する上での非常に有効なアプローチであると考えられる。

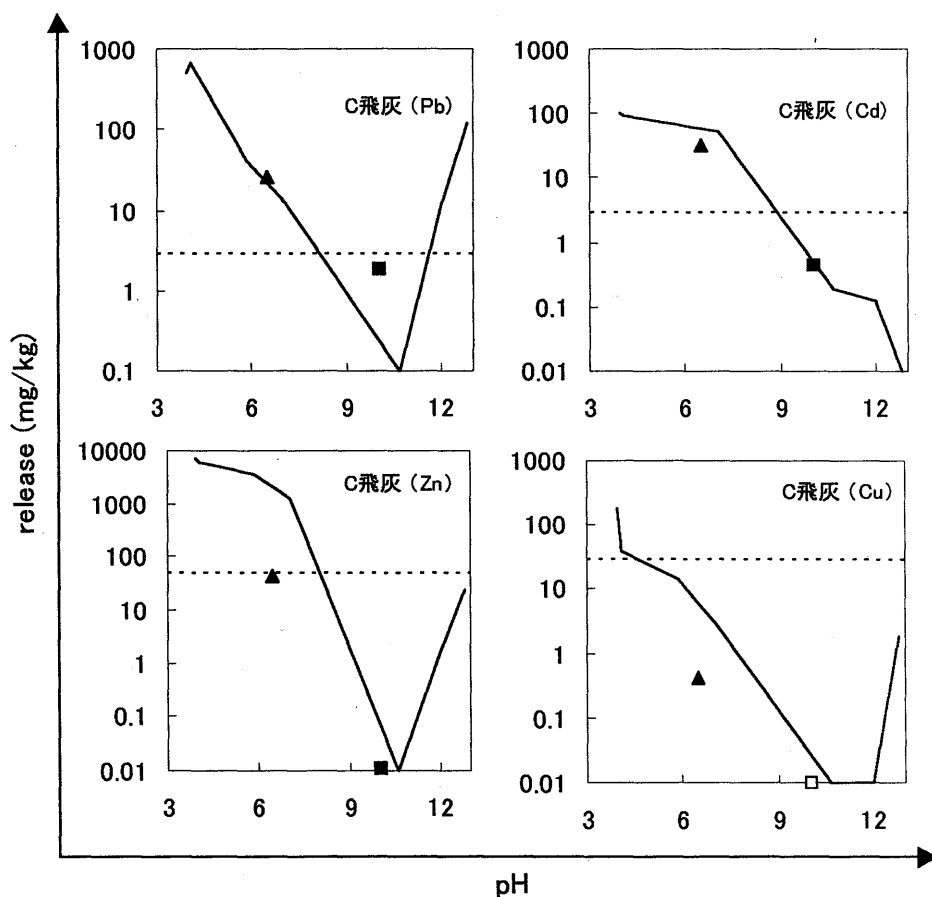


図8-6(C) pH依存性曲線と2段階バッチ試験での溶出量



つづいて、第7章で溶出挙動を評価した飛灰の薬剤処理物にも同様の試験を行い、pH依存性曲線と2段階バッチ試験結果をプロットした。結果を図8-7(a)~(c)に示す。ここで各図に示したpH依存性曲線は、第7章で行ったpH依存性試験に基づいたものである。

いずれの処理物も、報告13号法では埋立判定基準を満足していたが、7章でも既に述べたように、pH依存性試験を行うと溶出挙動はそれぞれ異なっている。また2段階バッチ試験の結果も、pH依存性試験による溶出曲線にほぼ近い溶出量を示している。また、第7章において、pH依存性曲線の類似しているリン酸処理物とフェライト処理物について、ANCを考慮した溶出挙動の把握が必要

であると指摘した。図8-7(b)(c)により、このふたつの処理物からの溶出挙動を比較すると、同量の酸度と接触したときに、リン酸処理物では埋立判定基準や排水基準を越える元素は確認されなかったのに対し、フェライト処理物では、Cd、Znの溶出量が埋立判定基準（Znの場合には、排水基準）を越えている。このことは、実環境中で接触することが想定される酸度によって、フェライト処理物からは判定基準を越える金属の溶出が起りうることを示している。このような評価が可能となったのは、この2段階バッチ試験が、pH変化と溶出量の変化を併せて評価できるためであり、この手法が評価法として有効であることを示していると言える。

しかし一方で、キレート処理物では、第2段階での炭酸による抽出結果の特にCd、Znの溶出量が、pH依存性曲線のそれと異なっており、埋立判定基準を超過した溶出量を示している。これは、硝酸溶媒と炭酸溶媒による違いや、操作因子の影響などいくつかの影響因子が考えられ、より詳

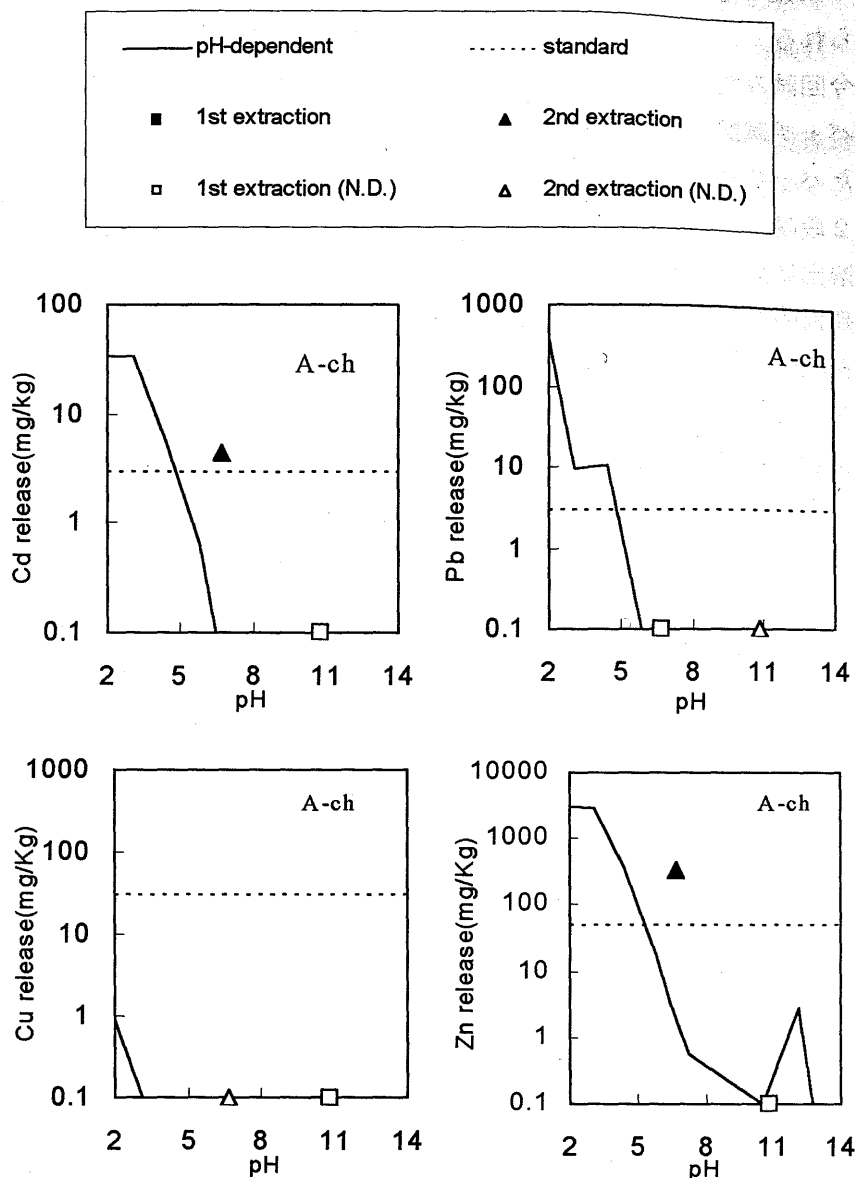


図8-7(a) キレート処理物からの金属のpH依存性曲線と2段階バッチ試験

細に調査する必要があると考えられる。

今回試みた、蒸留水を用いたバッチ試験と酸性溶媒を用いたバッチ試験を組み合わせた2段階バッチ試験は、初期の溶出挙動に加えて、埋立後の長期的な挙動も含めて有害性を評価することが可能であると考えられる。ただし今回の試験方法で用いた溶媒やL/Sの妥当性についてはさらなる検討が必要である。例えば、CO<sub>2</sub>を溶媒に用いることには問題点も多い。まずCO<sub>2</sub>による抽出操作は、急激にpHが低下し、現実的ではないとの指摘がある<sup>9)</sup>。また弱酸であるために、pHは4以下までは低下せず、多くの場合、5程度である。これは、アベイラビリティ試験と比較して溶出液のpHは高いという考え方もできる。また炭酸鉛(PbCO<sub>3</sub>)は水に不溶であり、CO<sub>2</sub>を用いた溶出試験では、やや危険側の評価につながる可能性もある。これにはCO<sub>2</sub>による金属類の炭酸化作用についての議論が不可欠である。また危険性の評価に関しても、現在の埋立基準である濃度基準を溶出量に換算して評価基準としているが、長期的な溶出挙動に対して、その評価が適切であるかについてはさらなる議論が必要である。

また、2段階バッチ試験は、濾過後の残渣を再び溶出試験

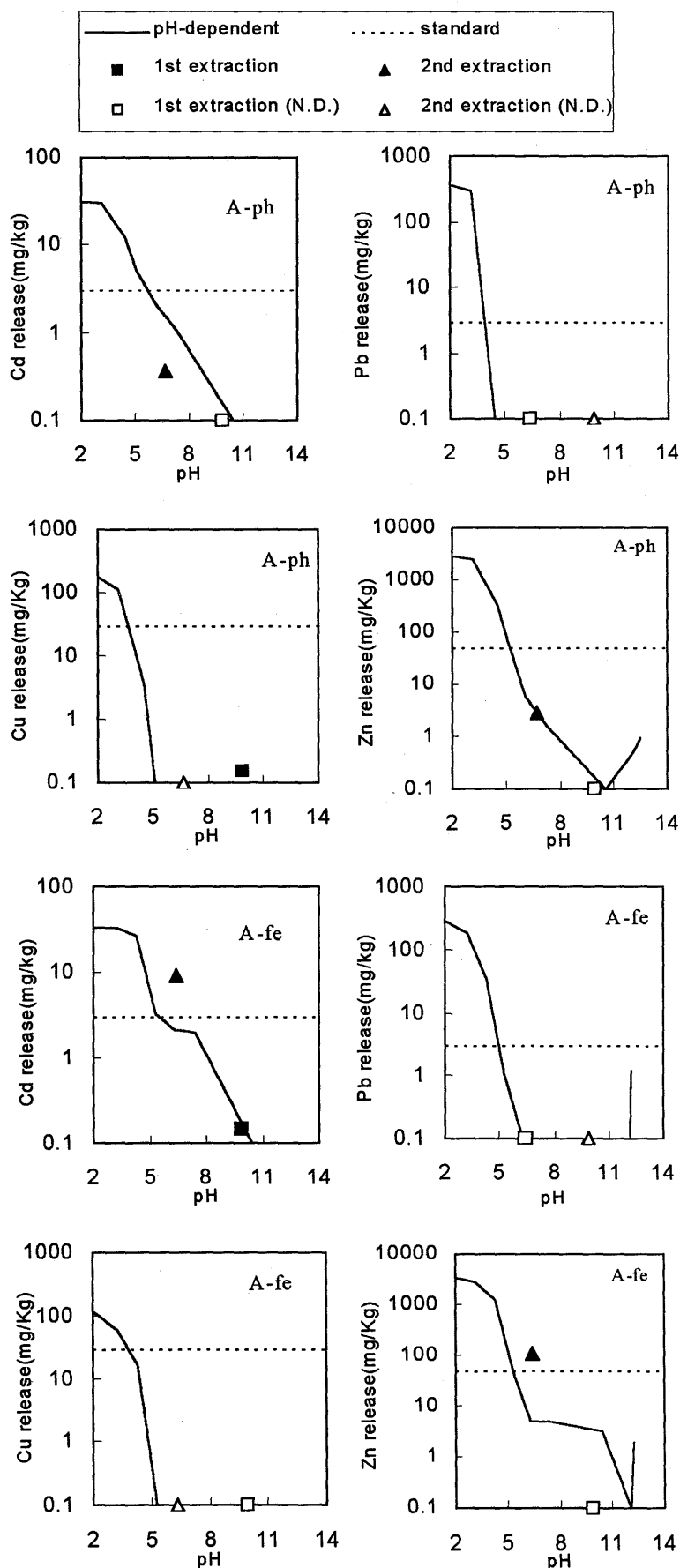


図8-7(b)(c) リン酸処理物とフェライト処理物からの金属のpH依存性曲線と2段階バッチ試験

に供するため、試験操作が複雑となるため、単一バッチ試験と比べて、実験の再現性の点でやや劣る可能性は否定できない。これは規制試験としては好ましくない点であり、さらなる検討が必要である。

しかしながら今回の２段階バッチ試験は、現在の環告13号法の問題点である廃棄物の実環境中でのpH変化を、ANCと併せて評価できる枠組みとなっており、試験条件を詳細に詰めていくことで、非常に有意義な規制試験となる可能性を有しているものと考えられる。

## 8-5 本章の結論

適切な廃棄物管理を行うためには、廃棄物からの溶出特性を正確に把握するための特性化試験と、最終処分方法の判定や受入可否の判定を判断するための規制試験を使い分ける必要があることから、前章までの議論で得られた、廃棄物について特性化されたさまざまな溶出特性を、規制試験を意識して、可能な限り簡易な手法で把握するための試験条件について検討した。本章で得られた結論は以下の通りである。

1. 環境中での廃棄物のpH変化を示す指標としてANCに着目した。都市ごみ焼却飛灰であってもpHを7にまで低下させるために必要となる酸度（ANC<sub>7</sub>）には、10倍以上もの差があるものもあった。
2. 廃棄物のpH特性を記述し、廃棄物のpH低下について予測するために、環告13号法でのpH（初期pH）に対して廃棄物のANCをプロットしたpH-ANC図を提案した。初期pHが高い廃棄物は概ねANCも大きい傾向にあるが、一部逆転しているものもあり、初期pHのみから長期的なpH変化を完全に予測することは困難であった。
3. 3種類の都市ごみ焼却飛灰と3種類の薬剤処理飛灰について、環告13号法、アベイラビリティ試験、pH依存性試験を行い、溶出液のpH、金属の溶出濃度及び溶出量、ANC（酸中和容量）を調べた。また、環告13号法を第1段階として短期的な溶出挙動を把握し、第2段階ではCO<sub>2</sub>飽和溶液を溶媒としてL/S=90で抽出して長期的な溶出挙動を調べる2段階での溶出試験を試みた。廃棄物によるANCの違いにより、第2段階での溶出液のpHに違いが生じ、長期的な溶出挙動の予測が可能になった。

## 8章に関連する原著論文と口頭発表リスト

### 口頭発表

- 水谷 聡, 酒井伸一, 高月 紘: 粉末状廃棄物の酸緩衝容量と金属の溶出挙動, 環境衛生工学研究, Vol.14, No.3, pp.88-91 (2000)
- 水谷 聡, 幸正仁昭, 酒井伸一, 高月 紘: 粒子状廃棄物の酸中和容量と金属類の溶出挙動に関する研究, 第11回廃棄物学会研究発表会 講演論文集II, pp.1271-1273 (2000)
- 水谷 聡, 酒井伸一, 高月 紘, 幸正仁昭: 粒子状廃棄物の酸中和容量を考慮した2段階バッチ試験の試み, 第11回廃棄物学会研究発表会 講演論文集II, pp. 1274-1276 (2000)
- Satoshi Mizutani, Shin-ichi Sakai, Hiroshi Takatsuki: Acid neutralizing capacity (ANC) and leaching test scheme for short and long term behaviour of granular waste, Proceedings of the 1st International Landfill Research Symposium, p.21 (2000)
- 水谷 聡, 幸正仁昭, 高月 紘, 酒井伸一: pHおよび酸中和容量から見た都市ごみ焼却飛灰の類型化, 環境衛生工学研究, Vol.15, No.3, pp.24-27 (2001)

### 8章の参考文献

- 1) van der Sloot, H.A., Heasman, L. and Quevauviller, Ph.: Harmonization of leaching/extraction tests, Studies in Environmental Science 70, Elsevier, chapter 2 (1997)
- 2) van der Sloot, H.A., Piepers, O., Kok, A.: A Standard Leaching Test For Combustion Residues, Studiegroep Ontwikkeling Standard Uitloogtesten Verbrandingsresiduen, BEOP-31 (1984)
- 3) Draft NEN 7341: Leaching characteristics of building and solid waste materials - Leaching tests - Determination of the availability of inorganic components for leaching, October (1992)
- 4) Draft NEN 7343: Leaching characteristics of building and solid waste materials - Leaching Tests - Determination of the Leaching of Inorganic Components from Granular Materials with the Column Test, (1993)
- 5) CEN TC 292 Working Group 2: Compliance test for Leaching of Granular Waste Materials and Sludges, Tenth Draft, (1994)
- 6) 未発表
- 7) 理化学辞典 第4版 岩波書店
- 8) Durand, P.L.: USEPA's New Leaching Test: The Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), Madison Waste Conf. Munic. Ind. Waste, 10th, pp.547-560 (1987)
- 9) van der Sloot, H.A., van der Wegen G.J.L., Hoede, D. and de Groot, G.J.: Intercomparison of leaching tests for stabilized waste, Environmental aspects of construction with waste materials, pp. 63 - 76 (1994)

## 第9章 廃棄物からの発生ガスを把握するための試験方法 —都市ごみ焼却飛灰からの水素ガス発生を例として—

### 9-1 はじめに

前章までは、廃棄物の最終処分後の金属類の溶出挙動を予測・把握するための試験方法である溶出試験に着目し、最終処分後の重金属類の溶出挙動を中心として、試験条件が溶出結果に与える影響も含めて議論してきた。しかし1章で述べたように、循環・廃棄過程での環境負荷としては、溶出現象以外にも多くのものがある。注目すべき一例として、循環・廃棄過程における有害ガスの発生を挙げることが出来る。例えば、都市ごみ焼却残渣の処理・処分過程において、焼却工場で水素発生に起因する爆発事故により死傷者が出たり<sup>1,2)</sup>、焼却飛灰の安定化処理の過程で、硫化水素ガスにより、死傷者が出る事故も起きている<sup>3)</sup>。また最終処分場でメタンが発生したり、硫化水素が発生することもよく知られている<sup>4)</sup>。このような状況においては、廃棄物処理過程や最終処分後の埋立地からのガスの発生を予測する試験方法の開発・検討は社会的なニーズが大きいと言える。

本章では、都市ごみ焼却飛灰を題材として、そこからの水素ガスの発生メカニズムを明らかにするために、発生ガスの定性・定量分析を行い、ガス発生量・発生速度と諸因子の関係について調べた。また、ガスの最大発生量である水素発生ポテンシャルを調べる方法を提案した。

### 9-2 背景—都市ごみ焼却残渣からの水素ガス発生に伴う爆発事故—

廃棄物の焼却灰や焼却飛灰は、加湿されると水素ガスを発生することが知られている<sup>1,2,5-10)</sup>。ここではわが国の都市ごみ焼却炉で起きた2つの人身事故の概要と調査の概略を紹介する。

#### 事故例Ⅰ

昭和58年、A市清掃工場（流動床炉、処理能力50トン/日、8時間運転）の集塵灰バンカーにおいて、職員がバンカー内のブリッジ現象を解消するために架台上の点検口から鉄棒を入れ、灰だまりを突き崩そうとして爆発事故が発生。職員は7.5m下の地面に落下して、脊髄損傷、顔面火傷など重傷を負った。

この事故原因の究明にあたった高月<sup>1)</sup>は、焼却灰中に有機物がほとんど含まれていないという事実や過去の小林の研究報告<sup>2)</sup>から焼却灰が何らかの可燃性ガスを発生していると考え、事故現場となった集塵灰バンカーの内部の状況を再現した実験を行った。その結果、飛灰は適当な水分（この実験では10～20%）を含むと水素ガスを発生し、その量は実験開始後24時間以内に爆発下限濃度の4%を上回った。また事故当時、バンカー灰は10%量の水分を含んでいた可能性が高いことから、爆発の原因を「加湿バンカー灰から発生し爆発範囲濃度にまで蓄積された水素ガスに、鉄棒作業で生じた火花、もしくは静電気が作用して生じたもの」と結論づけた。

#### 事故例Ⅱ

平成7年、B市清掃工場（ストーカ炉、処理能力90トン/日、終日運転）の灰落としシュートにおいて、シュート内の灰だまりを水を噴霧しながら突きノミで除去しようとして爆発事故が発生。作業していた職員3名が、点検口から吹き出た熱灰を浴びて死傷した。

この事故を調査した安田<sup>5)</sup>は、焼却炉破損部分（灰シュート）の変形、変色の様子から、この事故は燃焼爆発による可能性が強いと判断して、シュート内部の灰を調べたところ、高月らの調査<sup>1)</sup>と同様に金属アルミニウムが検出された。また、ガス発生実験を行ったところ、pH12.0付近の水が共存するとガスが8.1mL/kg・minの速度で発生し、ガス中には可燃性ガスである水素とメタンが小林の研究<sup>2)</sup>とほぼ同比率（水素80%，メタン2%）で含まれていた。さらに、この時焼却灰中のアルミニウム量は灰全体の9.0%，クリンカーに含まれるものに至っては11.6 %を占めていた。以上の理由から、爆発原因は水素を主成分とした可燃ガスによる可能性が高いと結論している。

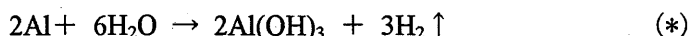
大きな爆発事故の報告としては、この2例であるが、通常の運転時においても、都市ごみ焼却炉の灰シュート、灰バンカー、冷却槽内では局所的に小規模の爆発が起こっていると言われており<sup>2,6,7)</sup>、事故防止への調査研究及び水素発生量の把握方法が求められていると考えられる。

### 9-3 焼却飛灰からのガス発生を調べる実験

#### 9-3-1 研究の目的

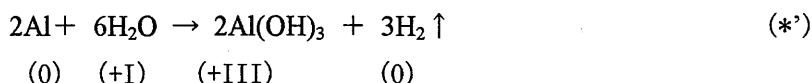
焼却残渣からの発生ガスの定性および定量調査のためには、これまでに多くの方法が試みられてきた<sup>1,2,5-10)</sup>。しかし各調査研究の目的が、爆発事故の原因究明であったり、ガス発生メカニズムの解明であったりとさまざまであるため、実験方法、試料なども統一されておらず、実験に用いる装置、接触溶媒容量と試料重量の比（単位：mL/g、以下、溶出試験の時と同様に、液固比あるいはL/Sと表現する）、使用溶媒などの妥当性については、ほとんど考察されていない。たとえば、これまでの研究で行われてきたガス発生量の定量試験は、焼却残渣を十分量の水で加湿する方法（L/S $\geq$ 2）<sup>1,2,5-8)</sup>と、焼却残渣の現場における実際の加湿度に従って加湿する方法（L/S<0.5）<sup>7,9,10)</sup>に大別することができる。本研究では、研究の主眼を都市ごみ焼却飛灰からの水素ガスの発生機構の解明に置き、水素ガスの発生量を正確に予測することの出来る試験方法を提案することを目標とした。そこでまず、①液固接触方法、②接触する液性、③L/S、④灰の粒度による相違、等がガスの発生に及ぼす影響について検討した。

過去の報告では、都市ごみ焼却飛灰からの水素ガスの発生現象は、Al<sup>0</sup>と水の反応として次式で説明されている<sup>1,6,8,9)</sup>。



本研究で用いた試料についても、飛灰中にAl<sup>0</sup>の存在を確認するため、飛灰中のAlの定性および定量分析を行った。

また、この反応は、水によるアルミニウムの酸化反応であるとも言える。



すなわち焼却飛灰中のAlが水に接触して、酸化還元反応が起こり、その結果水素ガスが発生することを意味している。この反応はAl以外にも、飛灰中に酸化されていない金属類が含まれていれば、それらが酸化され、その結果水素が発生する。これらを踏まえ、焼却飛灰からの水素の発生を酸化還元反応の視点から検討した。

9-3-2 試料

わが国の都市ごみ焼却飛灰のうち、焼却炉の燃焼方式や種類、排ガスの処理方法、集塵装置の違いを踏まえて、表9-1に示す6種類を試料として用いた。この組み合わせは、現在のわが国における、ほとんどの都市ごみ焼却炉を網羅していると考えられる。表中には、10倍量の水と接触させたときの混合液のpHも示した。混合液のpHは中性から高アルカリ性まで広範囲に渡っているが、すでに以前の章でも述べたように、これは焼却時に発生する排ガスの処理の方式と大きく関係している。

表 9-1 実験に用いた都市ごみ焼却飛灰

名称	S 1	S 2	S 3	F 1	F 2	F 3
炉形式	ストーカ炉			流動床炉		
集塵機	EP	BF	EP	EP	BF	EP
排ガス処理	乾式	乾式	湿式	半乾式	乾式	湿式
pH	13.0	12.8	7.1	13.0	10.4	10.6

EP：電気集塵機    BF：バグフィルター  
pH：10倍量の蒸留水と接触させた時の値

9-3-3 実験方法

蒸留水との接触時の発生ガスの定性と定量および接触方法の検討

各試料20gを125mL容のガラス製三角フラスコに取り、蒸留水100mL（L/S＝5：液固接触が十分になされ、スターラー攪拌が可能な値）を加えて密栓し、マグネチックスターラーで攪拌しながら、ガスの発生が終了するまで（60時間後）のガス発生量を測定した。気体捕集装置を図9-1に示す。この実験では、ガスのサンプリングが長時間に渡るため、均圧ボトルを用いた<sup>8)</sup>。また、これと同じ条件でスターラーによる攪拌を行わない実験も行った。

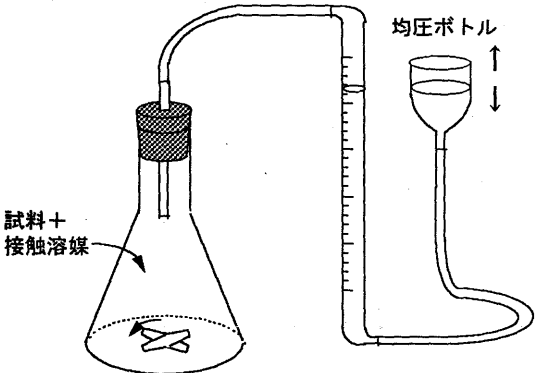


図 9-1 ガスの発生・捕集装置

次に発生ガスの組成を把握するために、同一条件でスターラー攪拌した試料からの60時間後までの発生ガスを500mLテドラーバッグに捕集した。ガスタイトシリンジを用いてこのうちの100μLを採取し、ガスクロマトグラフを用いてガス成分を同定し、定量した。検出器は、TCD検出器を、カラムはモレキュラーシーブ5Aを用い、カラム温度を50℃に設定した。キャリアガスはHeを用い、流量は45mL/minとした。

## 液性の違いの検討

各飛灰 1 g を二又試験管の片方に取り、もう一方に 3N NaOH または 3N HCl 10 mL (L/S=10) を入れてゴム栓で密栓した後、容器を傾けて試料と溶液を混合し、発生ガスを直接シリンジに導いて、ガス発生が完全に停止するまで (3 時間後) のガス発生量を測定した。実験装置を図 9-2 に示す。従来、三角フラスコとシリンジを組み合わせた簡易測定法の報告例がある<sup>8)</sup>が、酸やアルカリと飛灰試料との反応は、蒸留水との反応に比べてかなり速やかに進行するため、接触直後のガスを確実に捕集できるよう、二又試験管を用いた。また、L/S を大きめに設定することでスターラーは不要になると考えた。

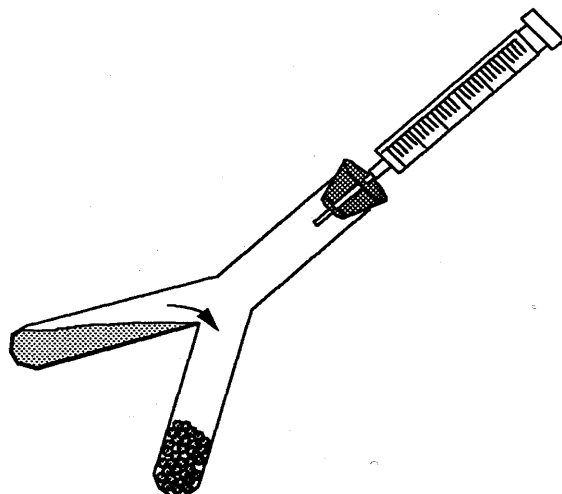


図 9-2 酸/アルカリ溶液を用いた反応捕集容器

## L/S とガス発生量および発生速度

図 9-2 に示した捕集装置を用いて、F 3 灰を試料として 1, 2, 5, 10 の 4 段階の L/S を設定し、3N NaOH を反応させてガスを発生させた。10 分ごとに 60 分後までのガス発生量を定量した。

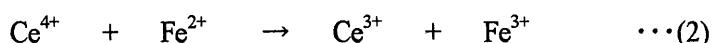
## 試料粒径とガス発生量

試料飛灰を、孔径 125 μm のふるいを用いて粒径の粗いものと細かいものとに分級した。各試料を図 9-2 に示した装置で、3N NaOH 溶液と反応させ、3 時間後のガス発生量を測定した。

## 飛灰溶液の酸化還元電位と飛灰の還元性容量

飛灰と水との接触時の酸化還元状態を把握するために、環告 13 号法で示される溶出試験を行った。100 mL 容のポリエチレン製ボトルに、試料 5 g と 50 mL の蒸留水を加えた。混合後速やかに蓋を閉めて容器を密閉し、6 時間平行振とうした。振とう後、濾過をする前に、速やかに混合液の pH と ORP を測定した。

また、飛灰の還元性容量を測定した。還元性容量とは、飛灰が酸化性物質と接触した場合にその物質を還元する能力を示すもので、酸化剤中に飛灰を加えて振とうした後、残存する酸化剤を還元剤で酸化還元滴定することにより測定する。具体的には、100 g 容のポリエチレン製の容器に、飛灰 1 g と 0.1M  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  の 1M 硫酸溶液を 40 mL 加え、密閉して 2 時間平行振とうした。振とう後の溶液を 0.1M  $\text{FeSO}_4$  溶液を用いて逆滴定した。この酸化還元滴定は以下の反応式で表すことができる。



M: 金属イオン, n: 電荷数



滴定の終点は+1056 mVとした。この分析方法は、廃棄物の酸化還元特性を把握するためのオランダの試験方法 (NVN 7348<sup>11)</sup>) を参考とした。

また、この酸化還元特性に関する実験では、飛灰試料をさらに増やし、わが国の都市ごみ焼却飛灰のうち、S 1～F 3の6種も含めてストーカ炉からの焼却飛灰16種、流動床炉からの焼却飛灰13種の合計29種の飛灰を用いた。

飛灰中のAl含有量とAlの存在形態

硝酸、硫酸を用いた湿式加熱分解により、Alの含有量を測定した。さらに、粉末X線回折法により飛灰中のAl<sup>0</sup>と鉱物組成を調べた。粉末X線回折の分析条件は、電圧50kV、電流40mA、操作角2θ = 30～70°とした。

9-3-4 分析装置

本章の実験では、以下の分析装置を使用した。

- |              |                             |
|--------------|-----------------------------|
| ・ガスクロマトグラフ   | Shimadzu GC-14A             |
| ・クロマトパック     | Shimadzu CR-4A              |
| ・蛍光X線分析装置    | Kevex EDX-771               |
| ・pH/ORPメータ   | TOA HM-30V                  |
| ・マイクロ波加熱分解装置 | CEM MDS-2000                |
| ・X線回折装置      | MacScience MXP <sup>3</sup> |
| ・ICP発光分光分析装置 | SEIKO SPS 1500VR            |

9-4 結果と考察

9-4-1 蒸留水との接触時の発生ガスの定性と定量および接触方法

スターラー攪拌を行った場合と行わない場合の経時的なガス発生量を図9-3に示す。

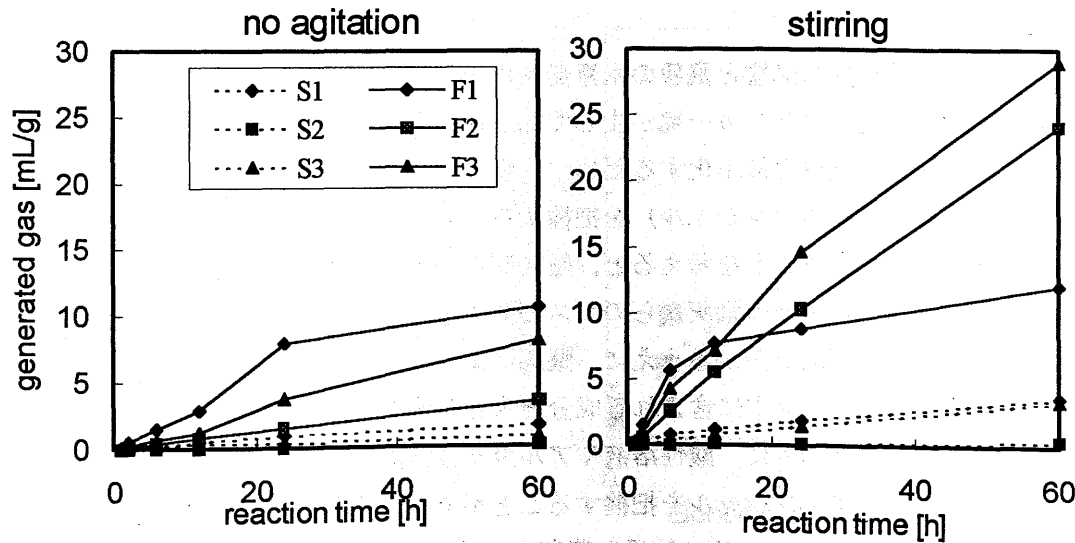


図3 スターラー攪拌の有無とガス発生量の経時変化 (蒸留水)

佐藤ら<sup>7)</sup>は、同一試料を加湿してpHをそれぞれ7.0, 9.0, 11.0, 13.0に保った時のガス発生速度の相違について調べ、pHが高いと発生速度が大きくなるとの結果を得ている。S 1とS 3, F 1と

F 3を見比べると、pHの高いものの方が初期の段階（5分まで）およびスターラーで攪拌しない場合のガス発生速度は大きい。しかし攪拌した場合の最終的なガス発生量は、pHの高低とは直接関係がなかった。

また、接触状態がガスの発生量に及ぼす影響として、スターラー攪拌の有無について比較すると、攪拌していない場合は攪拌した場合の50%程度のガス発生量に抑えられている。効率よく接触させることでガスの発生速度を高めるとともに、反応を完全に進めることができることが確認された。

60時間後の試料別のガスの発生量と、そのガスの成分比を表9-2に示す。

表 9-2 発生ガスの組成							
	S1	S2	S3	F1	F2	F3	Air
ガス発生量(mL/g)	3.71	0.44	3.48	12.2	24.2	29.1	---
H <sub>2</sub> (%)	53.1	9.4	62.5	80.6	84.0	79.3	$5.1 \times 10^{-3}$
N <sub>2</sub> (%)	40.6	72.0	31.7	15.2	12.9	16.8	78.1
O <sub>2</sub> (%)	6.3	18.6	5.8	4.2	3.1	3.9	20.9
O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	0.155	0.258	0.183	0.276	0.240	0.232	0.268

この分析ではH<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>は良好なピークが得られたが、これ以外のピークは検出されなかったため、ガスを3成分のみと仮定し、各成分の濃度を3成分の合計量に占める割合として算出した。いずれの試料でも、発生ガス中に一般大気と比して高濃度のH<sub>2</sub>が存在しており、水と試料との接触によりH<sub>2</sub>が生じたことが分かる。またN<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>の割合はH<sub>2</sub>の発生によりどちらも相対的に減少しているが、O<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>の比（O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>）を一般大気中のそれと比較すると、いずれの試料でもやや小さかった。ここでN<sub>2</sub>の生成・消滅はほとんど考えられないことから、この実験結果は、酸素が減少していることを示唆していると考えられる。これは高月<sup>1)</sup>やHusain<sup>9)</sup>の、蒸留水と飛灰・焼却灰の接触直後にO<sub>2</sub>が減少するとの報告とも一致する。

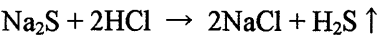
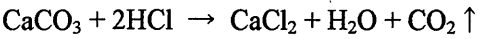
#### 9-4-2 接触する液性の影響と飛灰の水素発生ポテンシャル

焼却炉の灰押出し装置にクリンカー塊が生じて除去作業を行う場合や、飛灰の処理工程で換気する場合など、爆発の危険性を最小化するために、現在扱っている飛灰が最悪の状況下で発生する水素ガスの量（水素発生ポテンシャル）を把握することは重要であると考えられる。またその試験方法は、現場で使用することを考えると、短時間かつ容易に測定できることが望ましい。

前節で蒸留水と接触した場合の飛灰からのガスの発生量を調べたが、ガスの発生が終わるまでには、48～60時間と長い時間がかかるうえに、飛灰により、反応時間の速いものと遅いものがあった。しかし水素ガスは、飛灰中に含まれる成分と水との間で起こる化学反応の結果発生するものであるから、蒸留水の代わりに、酸性溶液やアルカリ性溶液を接触溶媒に用いることで、試験時間を短縮して水素発生ポテンシャルを把握することができると考えられる。そこで試薬としてHCl、NaOHを用いた実験を行い、その結果を蒸留水を用いた場合の試験結果と比較した。

3N HCl、3N NaOHと接触させた時のガス発生量を表9-3に示す。いずれの試料とも、HCl存在下でのガス発生量の方が大きい。しかし、HClと接触したときの発生ガスにはH<sub>2</sub>のみならずCO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>S、NO<sub>2</sub>等が含まれていることが予想される。例えばCO<sub>2</sub>は、消石灰と炭酸ガスとの生成物で

あり、試料からも実際に確認されているCaCO<sub>3</sub>から以下の反応で、またH<sub>2</sub>Sについても、以下のよ  
うな反応で発生する。



そこで検知管を用いてCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Sの発生の有無を調べたところ、S 1、F 1からH<sub>2</sub>Sが検出され、  
またS 2、F 2から刺激臭（恐らくNO<sub>2</sub>であると思われる）が確認された。さらに発生ガスの総  
量から検知管より求めたCO<sub>2</sub>の発生量を引き、それをNaOHと接触させた場合のガス発生量と比較  
して表9－3に併せて示す。若干のばらつきはあるものの、両者は似た値となった。酸性側でわ  
ずかながら多いガスの発生を示しているものは、H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>などに起因するH<sub>2</sub>の差によるも  
のと思われる。すなわち、酸性条件下でのガス発生量は、アルカリ条件下でのガス発生量にCO<sub>2</sub>  
の発生量を加えたものにほぼ等しいと考えられる。

表3 酸及びアルカリ溶液と接触した場合の発生ガス量 (mL/g)							
		S 1	S 2	S 3	F 1	F 2	F 3
酸	総ガス量	21.0	17.1	9.6	28.5	40.2	54.4
	CO <sub>2</sub> 量	6.3	10.3	0.5	11.4	8.0	5.4
	総ガス量－CO <sub>2</sub> 量	14.7	6.8	9.1	17.1	32.2	49.0
アルカリ	総ガス量	15.0	2.6	8.9	20.6	31.9	40.1
	CO <sub>2</sub> 量	0	0	0	0	0	0.1

ところでCO<sub>2</sub>の発生量は、酸性ガス処理方法によって大きく異なる飛灰の組成に依存する上、  
爆発を考える上ではほとんど問題とはならない。したがって爆発性ガスの発生量を評価する時  
は、H<sub>2</sub>のみの発生量を把握することが望ましく、強アルカリ条件下でのガス発生量を測定すべき  
であると考えられる。これは、現場にお  
いて飛灰が水と接触した場合は、その混  
合溶液はほとんどの場合、アルカリ性を  
示すことから現実的であると言える。

さらに、アルカリ条件下でのガス発生  
量を、スターラー攪拌しながら蒸留水に  
接触させた時のガス発生量に対してプロ  
ットした（図9－4）。両者は非常によい  
相関を示しており、さらにNaOH溶液接触  
時のガス発生量は蒸留水接触時のそれよ  
りもやや高い値を示している。したがっ  
て、NaOH溶液を用いてガスの発生量を把  
握することにより、水と接触した場合の  
水素発生ポテンシャルを安全側で知ること  
が出来ると考えられる。さらに、ガス  
の発生が止まるまでには、蒸留水では60

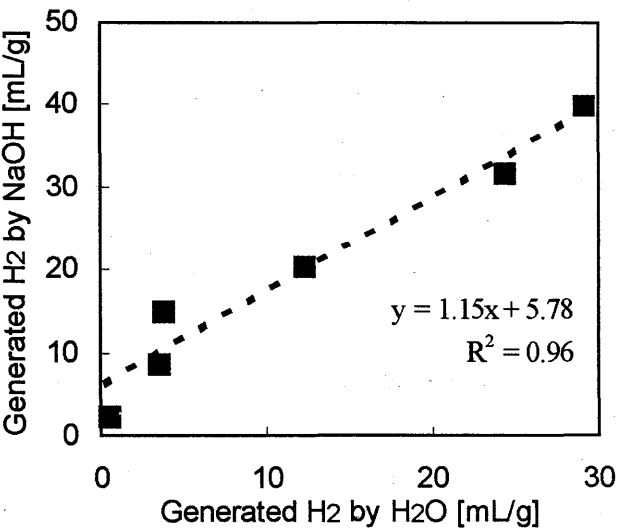


図9－4 蒸留水接触時のガス発生量と  
NaOH接触時のガス発生量の相関

時間程度を要するのに対し、NaOH溶液を用いた場合には、遅くとも3時間以内に完全に終了し、またマグネチックスターラーなどの装置も必要ないことから、現場などでの短時間での水素発生ポテンシャルの把握に、この方法は有効であると考えられる。

### 9-4-3 L/Sとガス発生量および発生速度

L/Sの異なる条件下での経時的なガス発生量を図9-5に示す。L/Sが2, 5, 10の場合は、最終的なガス発生量にはほとんど差がなかった。これに対して、L/S=1の場合の最終的なガス発生量は他の3つよりも小さく、反応が途中で終わってしまったものと考えられる。したがって、L/S=2以上で水素発生ポテンシャルを把握するのが望ましいと考えられる。また、L/Sが2以上のものは60分以内にほぼガスの全量が発生しており、水素発生ポテンシャルの把握には1時間程度で充分であることが分かる。

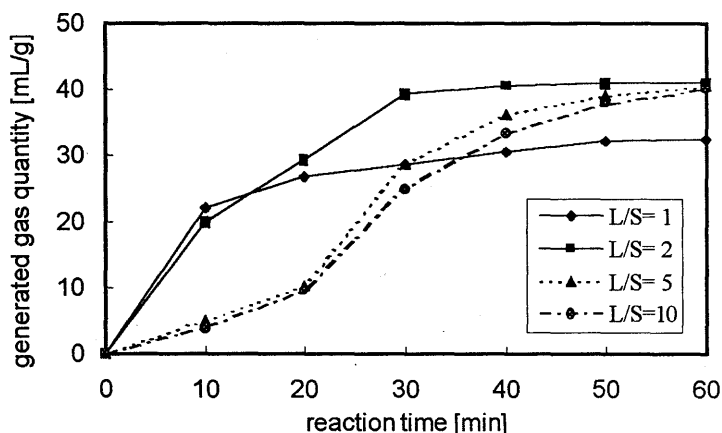


図9-5 異なるL/Sの下でのガス発生量の経時変化 (F 3, 3N NaOH)

一方、ガスの発生速度に注目すると、L/Sが小さいもの (L/S=1, 2) は、大きいもの (L/S=5, 10) の場合よりも反応開始直後のガス発生速度が大きく、さらに最初の10分間に限って見れば、L/S=1の場合にガス発生速度が最も大きな値を示した。豊福<sup>6)</sup>は、L/Sが0.4と2 (焼却灰50gと水20mL, および焼却灰50gと水100mL) の条件下で比較試験を行い、L/S=2の方が大きなガス発生量が得られたが、ガス発生速度については必ずしもそうではなかったと報告している。L/Sが1より小さい場合については今後さらに検討する必要があるが、L/Sが小さいほど、短時間内におけるガス発生速度が大きくなると考えると、現場で加湿された飛灰 (L/S<0.5と考えられる) は実験室での条件 (固液接触が十分に実現するような条件でL/S>1) で加湿した場合よりも大きなガス発生速度を持つことになり、水素が実験室での測定値よりも早く爆発下限濃度に到達する可能性があることに注意する必要がある。

### 9-4-4 試料粒径とガス発生量の比較

各試料中の粒径125 $\mu$ mで分級した試料中の各画分の存在割合を表9-4に、各画分からのガス発生量を図9-6に示す。飛灰試料の粒径分布については、125 $\mu$ mを境界とする粒径分布に着目する限り、ストーカ炉の飛灰と流動床炉の飛灰との間に明確な相違や特徴的な傾向などは見いだせなかった。

表 9-4 粒径125 $\mu\text{m}$ で分級した場合の各画分の割合 (%)

	S 1	S 2	S 3	F 1	F 2	F 3
particles > 125 $\mu\text{m}$	37	14	40	8	25	21
particles < 125 $\mu\text{m}$	63	86	60	92	75	79

一方、ガスの発生については、いずれの試料でも粒径の大きな粒子 (>125 $\mu\text{m}$ )の方が単位重量当たりのガス発生量は大きかった。このことは、 $\text{Al}^0$ が粒径125 $\mu\text{m}$ 以上の粒子の画分に高濃度で含まれている可能性を示唆している。飛灰の粒径分布とそこに含まれている金属類の濃度に関する研究<sup>12)</sup>によれば、Alは大粒径の試料に高濃度に存在すると報告されており、今回の結果もそれと整合している。試料の粒径分布とそこに含まれ

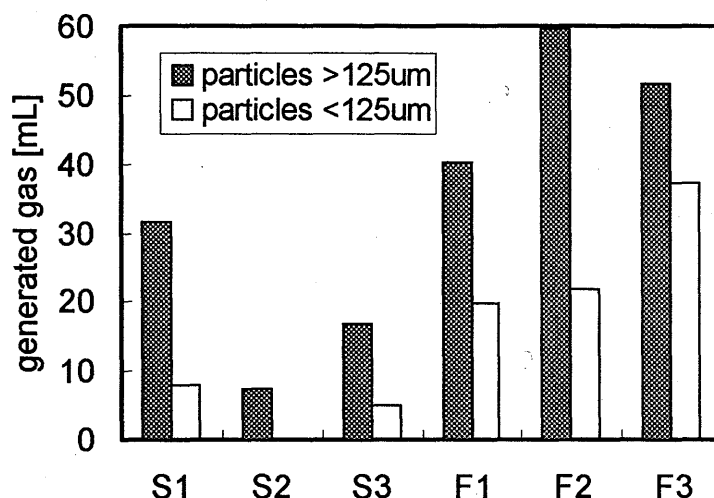


図 9-6 粒径125 $\mu\text{m}$ で分級した飛灰からのガス発生量

る金属については、既に3章の中でも議論したが、ガスの発生を予測する試験においても、溶出試験と同様、代表性の確保の視点から、全量を対象として実験するのが原則であると思われる。

#### 9-4-5 飛灰のAl含有量

試料中のAlの含有量と、X線回折法で検出された鉱物について表9-5に示す。

表 9-5 Alの含有量と検出された鉱物

	S 1	S 2	S 3	F 1	F 2	F 3
Al含有量 (mg/kg)	78,600	18,700	73,100	53,000	101,000	125,000
$\text{Al}^0$	検出されず				検出	
検出された 鉱物ピーク	KCl CaClOH $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{S}_2\text{O}_2$	$\text{CaClOH}$ $\text{SiCl}_4$	$\text{CaS}$ $\text{KNO}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{CaClOH}$ NaCl	KCl	KCl $\text{H}_2(\text{AlP}_3\text{O}_{10})$

粉末X線回折法ではF2, F3から $\text{Al}^0$ のピークが確認された。また、アルカリ性条件下で $\text{H}_2$ を発生する可能性がある単体の金属(両性金属であるZn, Pb)の存在についても調べたが、いずれも確認されなかった。ただし、今回の粉末X線回折分析における検出下限は1% (=10000 mg/kg)前後であり、結晶性がいびつな場合は強いピークが出ないため、これよりさらに高くなる場合もある。仮に飛灰中の $\text{Al}^0$ の濃度が1%であったとしても、 $\text{Al}^0$ と $\text{H}_2\text{O}$ より $\text{H}_2$ が発生する化学反応(9-3-1 \*式)の反応式に基づいて計算すると、飛灰1gから標準状態で8.3 mLの水素ガス

が発生することとなる。すなわち $\text{Al}^0$ がこのX線回折法で確認できなくとも、存在の可能性がただちに否定されるわけではない。

また半乾式の排ガス処理をしているF 1 から、噴霧した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が未反応のまま検出されたほか、ガス中の $\text{HCl}$ と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応生成物である $\text{CaOHCl}$ が確認された。飛灰中に残留した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は、飛灰を強いアルカリ性とし、3章および4章で議論したように、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Zn}$ などの両性金属が飛灰から溶出する問題の一因となっている。酸性ガス処理のための $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は、酸性ガスの発生量を予測し、変動に対する安全を見越して反応当量の2～3倍量程度噴霧するのが一般的であるが、その前提は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が $\text{CaCl}_2$ になるとの考え方に基づいている。今回 $\text{CaOHCl}$ が確認されたことは、排ガス処理における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の適

切な噴霧量を考える上でも重要な視点であると考えられる。

つづいて、 $\text{Al}$ の含有量と水素ガスの発生量について検討した。 $\text{Al}$ 含有量と水素発生ポテンシャル（3N  $\text{NaOH}$ との接触で発生した水素ガス量）との関係を図9-7に示す。流動床炉飛灰の $\text{Al}$ の含有量は、ストーカ炉のそれと比べて大きく、流動床炉は、ストーカ炉と比べ、飛灰中へ $\text{Al}$ が移行しやすいと考えられる。また前者では後者と比べて $\text{Al}$ の含有量

のばらつきが大きい。これは焼却するごみ質、焼却温度、消石灰の添加量等による違いが、流動床炉ではストーカ炉と比べ、より顕著に現れるのではないと思われる。

また水素発生ポテンシャルも流動床炉飛灰で高く、さらに流動床炉では、 $\text{Al}$ の含有量との強い相関が見られたのに対して、ストーカ炉ではその相関は弱かった。これは、流動床飛灰とストーカ炉飛灰に含まれている $\text{Al}$ の化学的性状が異なっていることを示唆している。すなわち、前者の方が水素発生の原因となる $\text{Al}^0$ をより高濃度に含んでいるのではないかと考えられる。高月<sup>1)</sup>は、流動床炉の焼却飛灰中に $\text{Al}^0$ が存在する理由として、流動床炉では炉内でごみが激しく流動して燃焼しているため、ごみ中のアルミニウムの一部が完全に酸化されず、アルミナになる前に煙道側へ導かれたのではないかと推定している<sup>1)</sup>。また、炉内の廃棄物の滞留時間を考えると、ストーカ炉では、1時間以上炉内に存在するのに対し、流動床炉では数秒で炉室を通過する。このように、流動床炉ではストーカ炉と比べ、燃焼温度、滞留時間などの違いにより、 $\text{Al}^0$ がより高濃度で飛灰中に移行する可能性があるのではないかと考えられる。

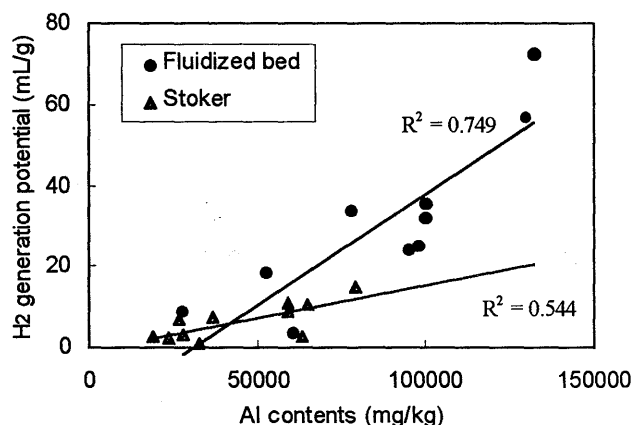


図9-7  $\text{Al}$ 含有量と水素発生ポテンシャルの関係

#### 9-4-6 飛灰の酸化還元特性

##### 飛灰溶出液の酸化還元電位

水溶液の酸化還元反応に関わる指標として酸化還元電位（ORP）がある。ORPは溶液中に共存する酸化体と還元体の間の平衡状態によって定まるエネルギーレベル（電位、単位は $\text{mV}$ ）を意味し、 $\text{pH}$ と同じように溶液の性質を表す尺度の一つである。通常は、白金電極を用いて測定し、水

素標準電極で測定した電位（標準電極電位） $E_H$ に次式で換算できる。

$$E_H = \text{ORP} + 210 \text{ (mV)}$$

またpHとORPはお互いの関数になっており、両者の間には大気圧（ $O_2$ の分圧が0.2 atm）の下で  $E_H/59.2 + \text{pH} = (\text{ORP} + 210) / 59.2 + \text{pH} = 20.61$  という関係式がある<sup>13)</sup>。

環告13号法の溶出液のpHに対して、ORPをプロットした結果を図9-8に示す。ただし先述したように、pHとORPはお互いの関数になっているため、pHの異なる溶液のORPの値を直接比較することは意味がない。そこで、図中にHClとNaOHでpHを調整した蒸留水のpHとORPの関係を表す直線をひいた。この直線を用いると、あるプロットと同一のpHでの直線までの距離がその溶液の相対的な酸化還元状態を示すので、これにより、2つの溶液の酸化還元状態を比較することが可能となる。

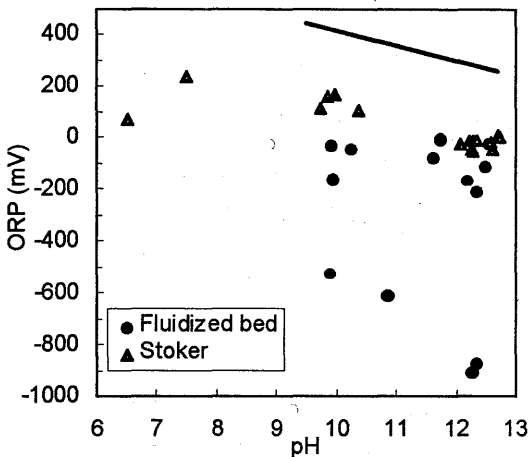


図9-8 環告13号法溶出液のpHとORP

流動床炉に由来する飛灰のORPは、ストーカ炉からのそれと比較して全体に低い。これは、単体の金属がストーカ炉の飛灰よりも流動床炉の飛灰の方により高濃度で含まれている可能性を示唆している。またストーカ炉の飛灰は、ORPの違いはほとんどpHのみの違いに起因していて酸化還元状態はほとんど変わらないのに対し、流動床炉では飛灰により酸化還元電位が大きく異なっている。これは流動床炉の飛灰の中の酸化されていない金属の存在量が灰ごとに大きく異なっていることを示唆している。

飛灰の還元性容量

さらに流動床炉飛灰およびストーカ炉飛灰の還元性容量を図9-9に示す。流動床炉飛灰の還元性容量は、ストーカ炉飛灰のそれと比べて大きいものが多く、また飛灰ごとのばらつきが大きかった。さらに、Alの含有量と還元性容量の相関を取った。結果を図9-10に示す。流動床飛灰では強い相関があり、ストーカ飛灰ではほとんど相関がなかった。すなわち、前者では含有されているAlが還元力の主原因であるのに対し、後者ではAlの還元力への寄与は小さいことが分かる。すなわち、流動床炉飛灰に含まれるAlは、一定の割合で $Al^0$ を含むのに対し、ストーカ炉の飛灰ではその傾向が無

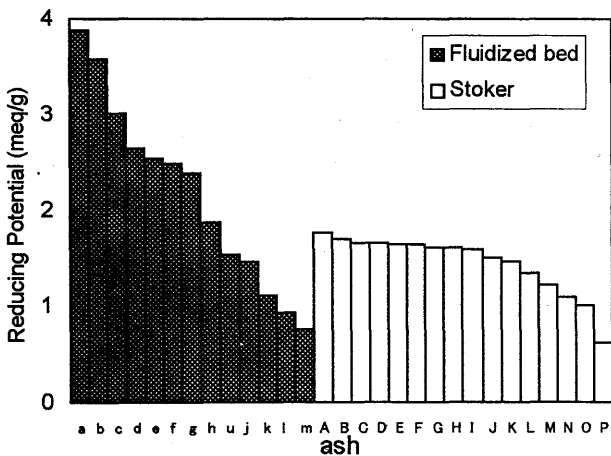


図9-9 各飛灰の還元性容量

いことが分かる。この両者の違いは、焼却炉の中での $Al^0$ を含む廃棄物の滞留時間等に起因するのではないと思われるが、現在の所、正確なところは分からず、今後の課題である。ただし、焼却飛灰中の未燃分の割合を表す各飛灰の熱灼減量と還元性容量とを比較したが、両者の間には明確な相関は見られなかった。

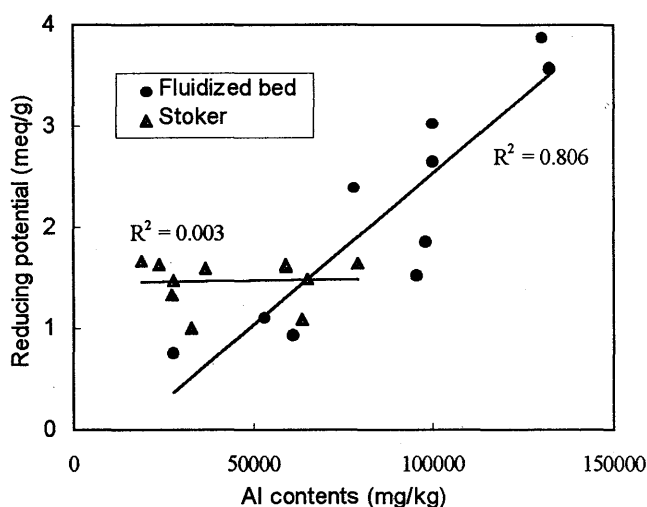


図10 Al含有量と水素発生ポテンシャル

### 飛灰の還元性容量と水素ガス発生ポテンシャル

さらに前節で得た、飛灰の還元性容量に対して3N NaOHを用いて測定した水素発生ポテンシャルをプロットした(図9-11)。ストーカ飛灰と流動床飛灰では傾向がはっきりと異なり、流動床飛灰では、両者に高い相関が得られたのに対し、ストーカ炉飛灰では明確な相関は見いだせなかった。すなわち、流動床飛灰では飛灰の還元性容量を測定することにより、水素発生ポテンシャルをある程度予測することが可能である。

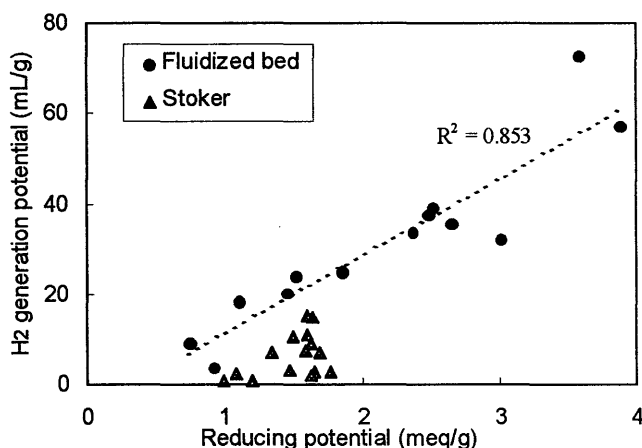


図9-11 飛灰の還元性容量と水素発生ポテンシャル

これに対して、ストーカ炉からの飛灰では還元性容量と水素発生ポテンシャルの間に相関は見られず、炉形式の違いと飛灰の特徴についてさらに調査していく必要がある。

また、本論文では焼却飛灰のみを対象としたが、ストーカ炉から生じる主灰からの水素の発生も問題となっており、ストーカ炉に関しては、主灰についても調査する必要がある。



## 9-5 本章の結論

本章では、循環・廃棄過程における環境影響の計測手法の一つとして、廃棄物からのガスの発生を把握するための試験方法を検討した。その題材として、都市ごみを焼却した際に生じる飛灰が加湿されることで発生した、水素ガスによる爆発事故が起きているのを踏まえ、都市ごみ焼却飛灰を対象試料として、溶液と接触した場合の水素ガスの発生条件や発生機構、およびそれらを事前に把握するための試験方法について検討した。本章で得られた結論は以下の通りである。

1. 蒸留水を接触させた場合に発生するガスの成分を分析したところ、飛灰と蒸留水との反応により $H_2$ が発生すること、 $O_2$ が減少することが確認された。
2. 焼却飛灰に蒸留水を接触させた場合、スターラーによる攪拌を行う場合と行わない場合では、ガスの発生速度、発生量が大きく異なり、60時間後の累積発生量には2倍程度の差が生じた。両者を適切に接触させることで反応を完全にかつ速やかに進めることができる。
3. 蒸留水と接触した場合の最終的な発生ガス量を速やかに安全側で把握するため、酸溶液（3N HCl）とアルカリ溶液（3N NaOH）を添加して、水素発生量の最大値である水素発生ポテンシャルを把握することを試みた。その結果、酸性側ではアルカリ性側よりも大量のガスが発生した。各組成を分析したところ、酸性側では $H_2$ と $CO_2$ および微量の $H_2S$ や $NO_2$ が、アルカリ側では $H_2$ が含まれていた。また、酸性側で発生したガス量から $CO_2$ を除いたガス量は、アルカリ側で発生したガス量とほぼ等しいものであった。爆発事故を防止するために、水素ガスの発生量を把握するためには、アルカリ条件下での発生量を測定するのが良いと考えられる。またその測定方法としては、二又試験管とシリンジを用いた装置が、現場での適用を考えた場合有効であると思われる。
4. 接触溶媒と飛灰試料の比（L/S）を変化させたところ、アルカリ溶液では液固比が2以上では、最終的なガス発生量に差はなかった。また、単位時間当たりのガス発生量（ガス発生速度）についてみると、L/Sが小さい方が大きい傾向が見られた。したがって、最終的な発生量を把握するためには、L/Sは2以上で、また発生速度を知るためには、小さなL/Sでの実験が必要である。
5. 飛灰試料を $125\mu m$ のふるいを用いて、2つの画分に分けてアルカリ性溶液を接触させたところ、粒径 $125\mu m$ 以上の画分から大量の $H_2$ が発生し、細かい粒径の画分からは、ほとんどガスが発生しなかった。これは、飛灰中で単体のAlが粒径の大きい画分に選択的に存在しているからではないかと思われた。
6. 焼却飛灰中に $Al^0$ が含まれているかを粉末X線回折法で調べたところ、6種の飛灰試料のうち、2試料で確認することができた。また、Al含有量と水素発生ポテンシャルの関係に着目すると、流動床炉からの飛灰では両者の間に明確な相関が見られたが、ストーカ炉からの飛灰ではそれほど明確ではなかった。
7. Alと水より水素が発生する反応が酸化還元反応であることに着目して、飛灰混合溶液の酸化還元電位（ORP）と飛灰の有する還元性容量を測定した。環告13号法での溶出液のpHおよびORPを測定すると、流動床からの飛灰のORPはストーカ炉からの飛灰のそれと比較して低いものが多かった。また飛灰の還元性容量について測定したところ、流動床炉の飛灰の還元性容量は、ストーカ炉の飛灰と比較してばらつきが大きく、また非常に大きい値を示したもの

が多かった。さらにこの還元性容量と水素ガスの発生ポテンシャルの関係を調べたところ、流動床炉飛灰では強い相関が認められた。一方、ストーカ炉の飛灰では相関は見られず、燃焼方法の違いが金属の酸化状態へ異なる影響を与えている可能性が示唆された。

## 9章に関連する原著論文と口頭発表リスト

### 論文

- Satoshi Mizutani, Shin-ichi Sakai, Hiroshi Takatsuki: Investigation of hydrogen generation from municipal solid waste incineration fly ash, Journal of Material Cycles and Waste Management, Vol.2, No.1, pp.16-23 (2000)

### 口頭発表

- 水谷聡, 酒井伸一, 高月紘, 本田由治, 中川裕将: 都市ごみ焼却飛灰からの水素ガス発生条件の検討, 第8回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.711-713 (1997)

## 9章の参考文献

- 1) 高月 紘: 集じん灰バンカー爆発事故の教訓, 廃棄物学会誌, Vol.5, No.5, pp.441-448 (1994)
- 2) 小林昭一: 焼却灰より発生するガスについて, 昭和52年度東京都清掃局技術職員研究発表会, p.15 (1977)
- 3) 1993年5月18日 朝日新聞 朝刊
- 4) [http://www1.mhlw.go.jp/houdou/1209/h0906-2\\_14.html](http://www1.mhlw.go.jp/houdou/1209/h0906-2_14.html) など
- 5) 安田憲二: 灰落としシュートにおける爆発事故原因と防止対策, 第18回全国都市清掃研究発表会講演論文集, pp.146-148 (1997)
- 6) 豊福裕邦: ごみ焼却施設の焼却灰と水素ガスの関連性について, 日本環境衛生センター所報, No.16, pp.51-59 (1989)
- 7) 佐藤幸雄, 宇佐美努, 青木敏春, 須藤康市: 焼却灰より発生する水素の挙動について, 第3回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.251-254 (1992)
- 8) 廃棄物研究財団: 有害廃棄物対策研究 平成7年度報告書 (1996)
- 9) Husain,A. and Krasznai,J.P.: Compaction of Radioactive Incinerator Ash: Gas Generation Effects, Waste Management, Vol. 14, No. 6, pp.521-530 (1994)
- 10) 森下悟, 加藤清: 放射性固体廃棄物の焼却灰に関するセメント固化試験・1, JAERI-memo 8591, 日本原子力研究所 (1979)
- 11) NVN 7348 Determination of the reducing properties and the reducing capacity of construction and waste materials, Netherlands Standardization Institute
- 12) The International Ash Working Group: An International Perspective on Characterization and Management of Residues from Municipal Solid Waste Incineration, Final Document, Chapter 11 (1995)
- 13) Lindsay, W. L. : Chemical Equilibria in Soils, A Wiley-Interscience Publication (1979)

## 第10章 結論および今後の課題

本論文では、循環・廃棄過程における環境影響を予測するための試験法について、特に粉体状の廃棄物からの金属類の溶出挙動を把握するためのバッチ試験を中心に検討した。また、循環・廃棄過程における環境影響として、今後重要性を増すであろうと考えられる廃棄物の処理・処分時の有害ガスの発生を予測する試験法について、都市ごみ焼却飛灰と水との接触時における水素ガスの発生現象を把握するための試験を行った。以下に各章の概要を述べる。

第1章では、循環・廃棄過程における環境影響についてまとめ、それらの環境影響事前に予測するための試験法について述べるとともに、本研究の目的を述べた。また、本論文の構成について示した。

第2章では、粉体状の廃棄物からのバッチ式溶出試験について、特に金属類の挙動に着目しながら、既存の研究をまとめた。まず、その操作因子を抽出し、その設定条件が溶出結果に与える影響について化学的影響を考慮しながらまとめた。各工程を前処理、抽出、固液分離、結果の評価法に分類して個別に検討し、特に抽出操作においては、溶媒による最終的な溶出液のpHの影響が非常に大きいことを示した。さらに、各国で現在採用されている公定溶出試験法を概観し、基準値と併せて紹介した。

第3章では、pHの変動した場合の溶出挙動を把握するために、pH依存性試験とアベイラビリティ試験を3種類の都市ごみ焼却飛灰に対して行い、Al, Cd, Cu, Pb, Znを対象元素として両試験の妥当性を検討するとともに、わが国の公定溶出試験法である環告13号法の問題点を検討した。

pH依存性試験によれば、Alを除けば灰の種類によらず同一元素はほぼ同様の挙動を示し、Cdは酸性側で、Cu, Pb, Znは酸性側とアルカリ性側で高濃度の溶出を示した。また、アベイラビリティ試験の結果をpH依存性試験と比較すると、pHが4より大きい範囲の溶出量については、アベイラビリティ試験の結果の方がほぼ大きく、アベイラビリティ試験は最大溶出可能量を把握する試験としては概ね妥当であると言えた。しかしPbについては、pH依存性試験のpH6程度の溶出量しか示さず、危険側で判断する可能性があること及び飛灰によってはアルカリ側での溶出量を把握しきれないケースが存在することを示し、アルカリ条件下での挙動を中心に、更に検討すべきであることを示した。

またアベイラビリティ試験による溶出ポテンシャルが最も高い灰は、環告13号法では、3つの灰の中では唯一非有害と判定されたものであったことから、環告13号法は、pHの変動した場合の溶出ポテンシャルを適切に把握できない試験法であることを示した。

さらに、アベイラビリティ試験を行う際に、粒径125 $\mu$ m未満の粒子を選択的に用いた結果、溶出量が含有量を超える例が見られ、含有量に粒径分布がある試料の溶出試験を行う際には、全量を試験に供することが原則であることを示した。

第4章では、わが国で乾式・半乾式の排ガス処理によってアルカリ性の強い都市ごみ焼却飛灰が増加していることを踏まえ、酸性溶媒及びアルカリ性溶媒を用いたシリアルバッチ試験により、

高アルカリ飛灰の溶出挙動と高アルカリ飛灰に起因するアルカリ性の浸出水による中性飛灰の溶出挙動を調査した。また、L/Sの異なる状況下でのpH制御試験を行い、L/SとpHの溶出現象への影響を調べた。

まず酸性溶媒を用いたシリアルバッチ試験を行ったところ、溶出液のpH変化は、飛灰によってさまざまであり、長期的なpH変化については、初期pHのみでは判断できなかった。また、かなり強い酸性溶媒に長期間接触してもその溶出液が高アルカリ状態を維持する飛灰があり、その飛灰からは高濃度のPbの溶出が続いた。一方、アルカリ性溶媒を用いたシリアルバッチ試験を行ったところ、飛灰の元のpHはそれほど高くなくとも、アルカリ性の溶媒に接触すると溶出液のpHは比較的速やかに上昇し、それに伴いPbやZnの溶出濃度は高くなった。この時、L/Sの増加に伴う金属の溶出濃度の曲線は、金属種や飛灰によりさまざまであったが、溶出液pHによる溶解度の制約と、低pHでの可溶性成分の減少の2点により、ほぼ説明できることを示した。

また各飛灰に対し、L/S=10~3000の6段階のL/Sの下で、pHを12.3、4、2に固定した溶出試験を行い、溶出挙動を把握すると共に、pHとL/Sを考慮した場合の飛灰からの最大溶出可能量の把握を試みた。Pb、CuはL/Sの増加と共に溶出量が増加する傾向があり、L/S=100は最大溶出可能量を把握するためには不十分であると思われた。また特にPbに着目すると、L/Sの低い範囲ではpH12.3での溶出量がpH4での溶出量を上回り、この点からもアルカリ条件下での溶出量には注意を払う必要があることを示した。

第5章では、バッチ式溶出試験で得られる強アルカリ性の溶出液と、実際の埋立地や大型のカラム試験で見られる中性の浸出液のpHの相違の原因として、空気中のCO<sub>2</sub>による中和反応に着目し、アルカリ性溶液の空気によるエイジング実験と、都市ごみ焼却残渣の単一埋立地を模擬した小型カラム試験を行った。

まずエイジング試験では、アルカリ溶液として、Ca(OH)<sub>2</sub>溶液、NaOH溶液、都市ごみ焼却飛灰の溶出液、都市ごみ焼却混合灰と蒸留水の混合液を用意して空気中に静置し、溶液体積と空気との接触面積の異なる場合、及び溶液濃度の異なる場合の、アルカリ性溶液のpHの低下現象について調べた。いずれの溶液も、pHが平衡に達して一定になるまでの時間と溶液体積の空気との接触面積の比（V/A比）とは正比例の関係にあり、高アルカリ性の溶液でも、接触面積が大きければ、数時間でpHが8程度まで低下することが分かった。また、この現象は、空気中のCO<sub>2</sub>とアルカリ溶液中の化学物質との溶解平衡によって説明できた。

つづいて行った都市ごみ焼却残渣を充填したカラム試験では、浸出水が浸出後に空気と接触しない密閉系カラムと浸出水が浸出後に空気と接触する開放系カラムを用意し、浸出後のpH変化について調査した。開放系のカラムでのみpHの顕著な低下が確認されたことから、pH低下は空気中のCO<sub>2</sub>により、浸出後に起きていることを示した。

またカラム試験で得られた浸出水中のPb、Cd、Cu、Zn、Alの溶出挙動を見ると、Pb、Cu、Znでは、溶媒との接触初期に環告13号法よりも高濃度の溶出が確認され、初期流出の重要性が示されたと共に、PbやZnの混合灰への吸着が示唆された。

第6章では、飛灰の共存する系と共存しない系に原子吸光分析用の標準試薬を用いてPbを添加した後、環告13号法の条件で振とうして、最終的な溶解濃度を調べるバッチ式溶出試験を行った。

飛灰が共存している場合と共存していない場合で、Pbの溶解濃度には明確な差があり、Freundlich型の吸着反応が起きていることが強く示唆された。また、その吸着現象は、振とう開始後、1時間以内に平衡状態に達していた。さらに、同量のPbを添加したときのPbの吸着量は、飛灰の種類により異なった。含有量との関連を見ると、ストーカ飛灰、流動床飛灰ともに、Fe+Mn+Al+Siの含有量と吸着量に正の相関が見られたが、各元素の化学形態や試料の表面積にまで踏み込んだ議論が必要であると思われた。

第7章では、都市ごみ焼却飛灰の薬剤処理法について評価するために、キレート処理剤、リン酸系処理薬剤、フェライト処理、のわが国で代表的な3種類の薬剤処理物と未処理の飛灰の溶出挙動を調べ、溶出挙動を特性化した。

いずれの処理物も環告13号法の結果は良好であったが、pH依存性試験による溶出挙動は処理物により大きく異なっていた。また、pH依存性曲線の形状が似ていても、同じ濃度の金属の溶出を示すのに必要となる酸度は異なった。そこで廃棄物の酸中和容量(ANC)を考慮して処理効果を評価し、pHに対する金属の溶出濃度の変化を、その濃度変化を引き起こすのに必要となる酸添加量との比で評価し、薬剤による処理効果を確認した。

また、溶出試験における大気の影響を考慮するために、開放系と密閉系でのシリアルバッチ試験を行った。両者の溶出液のpHとORPには、大きな差があり、これはそれぞれ空気中のCO<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>の影響であると考えられた。

第8章では、適切な廃棄物管理を行うためには、廃棄物からの溶出特性を正確に把握するための特性化試験と、最終処分方法の判定や受入可否の判定を行うための規制試験を使い分ける必要があることから、前章までの議論で得られた、廃棄物のさまざまな溶出特性を、規制試験を意識して、可能な限り簡易な手法で把握するための試験条件について検討した。

まず環境中での廃棄物のpH変化を示す指標としてANCに着目した。都市ごみ焼却飛灰ではpHを7にまで低下させるために必要となる酸度(ANC<sub>7</sub>)が、10倍以上異なるものもあり、実環境中でのpH変化を含めた溶出挙動が大きく異なるであろうことを示した。さらに、廃棄物のpH特性を記述し、廃棄物のpH低下について予測するために、環告13号法でのpH(初期pH)に対して廃棄物のANCをプロットしたpH-ANC図を提案した。初期pHが高い廃棄物は概ねANCも大きい傾向にあるが、一部逆転しているものもあり、初期pHのみから長期的なpH変化を完全に予測することは困難であった。

さらに、3種類の都市ごみ焼却飛灰と3種類の薬剤処理飛灰について、環告13号法、アベイラビリティ試験、pH依存性試験を行い、溶出液のpH、金属の溶出濃度及び溶出量、ANCを調べた上で、環告13号法を第1段階として短期的な溶出挙動を把握し、第2段階ではCO<sub>2</sub>飽和溶液を溶媒としてL/S=90で抽出して長期的な溶出挙動を調べる2段階での溶出試験を試みた。廃棄物によるANCの違いにより、第2段階での溶出液のpHに違いが生じ、長期的な溶出挙動の予測が可能になった。細かい試験条件にはまだ検討の余地が多いものの、ANCとpH変化を考慮した2段階のバッチ試験は、長期的な溶出挙動の把握も含めた規制のための溶出試験として、有効であると考えられる。

第9章では、循環・廃棄過程における環境影響の予測手法の一つとして、廃棄物からのガスの発生を把握するための試験方法を検討した。その題材として、焼却飛灰が加湿されることで発生した水素ガスによる爆発事故が起きているのを踏まえ、都市ごみ焼却飛灰を対象試料として、溶液と接触した場合の水素ガスの発生条件や発生機構、およびそれらを事前に把握するための試験方法について検討した。

まず飛灰と蒸留水との反応により $H_2$ が発生すること、 $O_2$ が減少することを確認した。また、スターラーによる攪拌を行う場合と行わない場合では、ガスの発生速度、発生量が大きく異なり、両者を適切に接触させることで、反応を完全にかつ速やかに進めることができることを示した。

蒸留水と接触した場合の最終的な発生ガス量を速やかに安全側で把握するため、酸溶液（3N HCl）とアルカリ溶液（3N NaOH）を添加して、飛灰からの水素発生量の最大値である水素発生ポテンシャルを把握することを試みた。酸性側ではアルカリ性側よりも大量のガスが発生したが、酸性側では $H_2$ の他に $CO_2$ および微量の $H_2S$ や $NO_2$ が検出されたのに対し、アルカリ側ではほぼ $H_2$ のみが検出された。また、酸性側で発生したガス量から $CO_2$ を除いたガス量は、アルカリ側で発生したガス量とほぼ等しいものであった。このことから、爆発事故を防止するために、現場での適用を考えた水素ガスの発生量を把握する試験法として、二又試験管とシリンジを組み合わせ、アルカリ性溶媒を用いた試験を提案した。

また接触溶媒と飛灰試料の比（L/S）を変化させたところ、アルカリ溶液では液固比が2以上では、最終的なガス発生量に差はなかったが、単位時間当たりのガス発生量（ガス発生速度）については、L/Sが小さい方が大きい傾向が見られた。したがって、最終的なガス発生量を把握するためには、L/Sは2以上で、また発生速度を知るためには、小さなL/Sでの実験が必要であり、目的に応じた試験法を考える必要があった。

さらに、Alと $H_2O$ からの水素の生成反応は、酸化還元反応であることに着目して、飛灰混合溶液の酸化還元電位（ORP）と飛灰の還元性容量を測定した。環告13号法での溶出液のpHおよびORPを測定すると、流動床からの飛灰のORPはストーカ炉からの飛灰のそれと比較して低いものが多かった。また流動床炉の飛灰の還元性容量は、ストーカ炉の飛灰と比較してばらつきが大きく、また非常に大きい値を示したものが多かった。さらにこの還元性容量と水素ガスの発生ポテンシャルの関係を調べたところ、流動床炉飛灰では強い相関が認められた。一方、ストーカ炉の飛灰では相関は見られず、燃焼方法の違いが金属の酸化状態へ異なる影響を与えている可能性が示唆された。

粉体状廃棄物に対するバッチ式溶出試験に関しては、多くの因子が複雑に絡み合っており、研究を進めて行くほど、深みにはまるが多かった。しかし、吸着現象、酸化還元状態などの影響があるにせよ、最大の影響因子はpHであり、実環境中でのpHの変化をどのように把握し、評価していくのかと言うことが最大の重要課題であると思われる。その点では、廃棄物の酸中和容量（ANC）を踏まえた上で、溶出挙動を把握することの重要性を示すことが出来たのではないかと考えている。

ただし、この論文での議論は、主として重金属類のみに関するものであり、可溶性塩類や有機物質に対しては、全く傾向が異なる例もあると考えられる。また、成型体状の廃棄物についても、

溶出メカニズムが全く異なる。今後、さらに、廃棄物の特性、物理形状、有害物質の化学特性を見極め、有効な溶出試験法を模索していきたいと考えている。

第9章で扱った飛灰からの水素ガスの発生を把握する試験に関する研究は、爆発事故を意識したものであり、有害物質の溶出現象と比べれば、労働リスクの意味合いの強いものである。溶出試験ばかりを研究し、有害物質による環境汚染といった視点が多かつた中で、循環・廃棄過程のリスクに別の側面があることを考えさせられたと言う点で、有意義な研究であったと思っている。また廃棄物に由来する環境影響としては、これまで溶出現象のような水系への移動が注目されることが多かったが、大気経由の環境汚染も決して無視できない。その点で、このようなガスの発生試験については、今後重要性を増すものと思われ、さらに継続して、調査研究していきたいと考えている。

## 謝辞

本研究は、私が京都大学工学部衛生工学科、同大学院工学研究科衛生工学専攻に在学中、および環境保全センターに助手として奉職中の研究成果をまとめたものです。

高月紘 京都大学環境保全センター教授には、学生時代に溶出試験というテーマを与えていただいていた以来、一貫して懇切丁寧なご指導を頂きました。その当時は、10年以上も溶出試験に取り組むとは考えていませんでしたが、研究者としての今があるのは、このテーマと先生のご指導のおかげです。この間、しばしば私の研究が迷走したにも係わらず、常に寛大な心で見守りつつ、温かくご指導いただいたことに、心から感謝いたします。また先生の、常に社会との関係を考える姿勢には学ぶところが非常に多く、私が環境工学の研究者を目指した最大の理由となりました。

武田信生 京都大学大学院工学研究科環境工学専攻教授、および森澤眞輔 京都大学大学院工学研究科環境地球工学専攻教授には、お忙しい中、論文のとりまとめについて、多くの有益なご教示を頂きました。特に武田先生には廃棄物と溶出試験のあり方を、森澤先生には循環・廃棄過程におけるリスク管理と言う視点を常に意識させていただいたことに、深く感謝いたします。

酒井伸一先生（前 京都大学環境保全センター助教授、現 独立行政法人国立環境研究所 循環型社会形成推進・廃棄物研究センター長）には、本研究の中心となった都市ごみ焼却残渣を研究対象とすることを勧めていただいたことを始め、研究方針から論文のまとめ方にいたるまで、学生時代から、常に適切なご指導を頂きました。特に、私の研究が迷走したときにも、常に優しさを持って、厳しくも適切なアドバイスを頂き、私のわがままを認めつつ、明確な指針を示して下さいましたことに、心から感謝いたします。

渡邊信久先生（現 京都大学環境保全センター助教授）には、学生時代に卒業研究を指導していただき、何より研究することの面白さを教えていただきました。その研究を楽しむ姿勢は、今でも私の憧れです。

京都大学環境保全センターの本田由治技官には、実験で困るたびにアドバイスを頂き、時には困難な分析データを出していただきました。

来田村實信先生（前 京都大学環境保全センター助手、現 滋賀県立大学工学部材料科学科助教授）には、化学の実験に臨む上での心構えを教えていただきました。

栗田工業(株)から研究生として環境保全センターに来られた吉田恒行さん、内保顕さんには、焼却飛灰や処理薬剤などの多くの試料を提供していただきました。また現場での経験を踏まえたアドバイスを頂き、多くのディスカッションをさせていただきました。第4章～7章をまとめる上で、お二人との議論は非常に有意義でした。

第7章は、私がオランダエネルギー省研究所(ECN)を訪問した時の研究成果に基づいています。Dr. Hans van der Slootには、私の訪問を快諾していただいた上に、多くの示唆を頂きました。

また岸田拓郎君、中川貴彦君、中川裕将君、桐山道裕君、田村朋彦君、幸正仁昭君、竹内和樹君には、卒業論文、修士論文の作成を通じて、多くの実験データを提供してもらい、また議論をさせてもらいました。

これらの方々をはじめ、お世話になりました多くの方に、論文の完成を報告するとともに、この場を借りて、お礼を述べさせていただきます。

最後になりましたが、いつも笑顔で支えてくれた、妻 孝美に心から感謝いたします。



付録 1 金属の水酸化物錯体の溶解度と pH の関係について  
 (ここでは、すべて活量=濃度とした。)

(1) Pb の水酸化物錯体の溶解度と pH について

まず  $[H^+][OH^-]=10^{-14}$  より

$$pH = -\log[H^+] = \log \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = 14 + \log[OH^-]$$

$$\therefore \log[OH^-] = pH - 14 \qquad \cdots \textcircled{1}$$

$Pb(OH)_2$  の溶解度積定数より

$$[Pb^{2+}][OH^-]^2 = K_{SP} = 10^{-15.3} \qquad \cdots \textcircled{2}$$

(公害防止必携 社団法人 産業公害防止協会 昭和 51 年より)

Pb は  $Pb^{2+}$  のほか、水酸化物錯体( $Pb(OH)^+$ ,  $Pb(OH)_2^0$ ,  $Pb(OH)_3^-$ (または  $HPbO_2^-$ ),  $Pb(OH)_4^{2-}$ 等)としても溶解する。錯体平衡定数を K とすると、上記水酸化物錯体は以下の式に従って溶解する。  
 (錯体生成定数は、いずれも 25℃ の値 : Lindsay, W.L.: Chemical Equilibria in Soils, 1979 より)

$$Pb^{2+} + OH^- = Pb(OH)^+ \qquad \frac{[PbOH^+]}{[Pb^{2+}][OH^-]} = K_1 = 10^{6.3} \qquad \cdots \textcircled{3}$$

$$Pb^{2+} + 2OH^- = Pb(OH)_2^0 \qquad \frac{[Pb(OH)_2^0]}{[Pb^{2+}][OH^-]^2} = K_2 = 10^{-3.75} \qquad \cdots \textcircled{4}$$

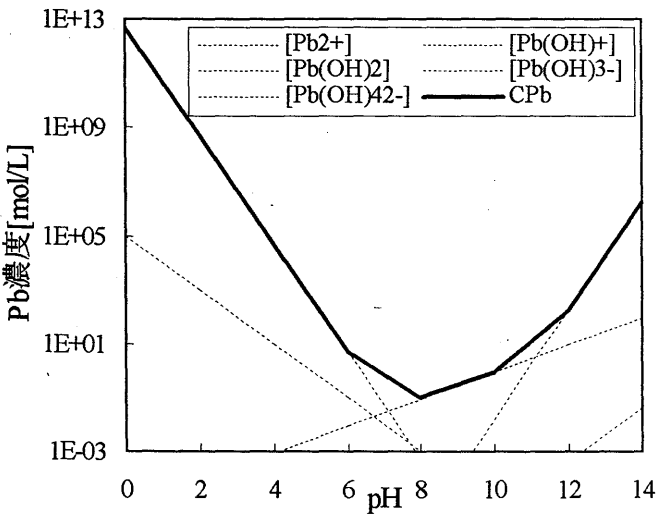
$$Pb^{2+} + 3OH^- = Pb(OH)_3^- \qquad \frac{[Pb(OH)_3^-]}{[Pb^{2+}][OH^-]^3} = K_3 = 10^{-14.09} \qquad \cdots \textcircled{5}$$

$$Pb^{2+} + 4OH^- = Pb(OH)_4^{2-} \qquad \frac{[Pb(OH)_4^{2-}]}{[Pb^{2+}][OH^-]^4} = K_4 = 10^{-25.49} \qquad \cdots \textcircled{6}$$

①～⑥を整理して、対数表示にすると、

$$\begin{aligned} \log[Pb^{2+}] &= -2pH + 12.7 \\ \log[Pb(OH)^+] &= -pH + 5 \\ \log[Pb(OH)_2^0] &= -5.05 \\ \log[Pb(OH)_3^-] &= pH - 15.39 \\ \log[Pb(OH)_4^{2-}] &= 2pH - 21.79 \end{aligned}$$

となる (右図)。



(2) Cdの水酸化物錯体の溶解度とpHの関係について

基本的な計算式は、(1)Pbの場合と同様である。

Cdの水酸化物錯体に関しては、以下の値が報告されている（化学便覧 改訂4版）。

錯体生成反応式	錯体生成定数の常用対数値
$Cd^{2+} + OH^{-} \rightleftharpoons Cd(OH)^{+}$	3.57
$2Cd^{2+} + OH^{-} \rightleftharpoons Cd_2(OH)^{3+}$	4.74

$$\frac{[Cd(OH)^{+}]}{[Cd^{2+}][OH^{-}]} = 10^{3.57} \quad \dots \textcircled{1}$$

$$\frac{[Cd_2(OH)^{3+}]}{[Cd^{2+}]^2[OH^{-}]} = 10^{4.74} \quad \dots \textcircled{2}$$

又、水溶液中のCd(OH)<sub>2</sub>の溶解度積より

$$[Cd^{2+}][OH^{-}]^2 = 2.4 \times 10^{-13} \quad (\leftarrow \text{理化学辞典第3版}) \dots \textcircled{3}$$

$$\text{さらに } [H^{+}][OH^{-}] = 10^{-14} \text{ より } \therefore \log[OH^{-}] = pH - 14 \quad \dots \textcircled{4}$$

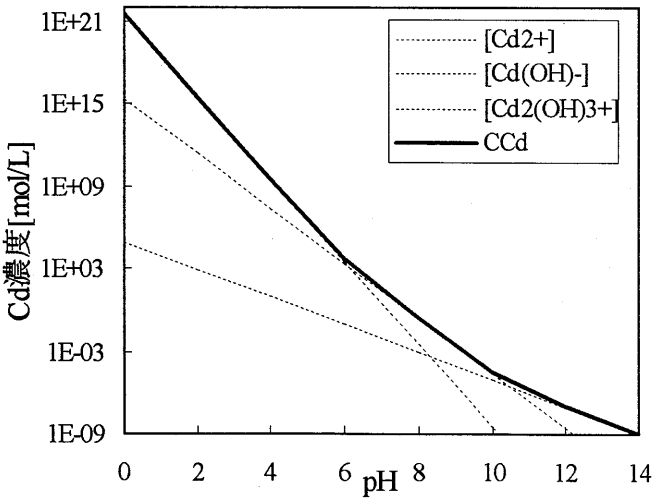
整理して対数表示にすると、

$$\log[Cd^{2+}] = -2pH + 15.98$$

$$\log[Cd(OH)^{-}] = -pH + 4.95$$

$$\log[Cd_2(OH)^{+}] = -3pH + 21.5$$

となる（下図）。



(3) Znの水酸化物錯体の溶解度とpHの関係について

Znの水酸化物錯体に関しては、以下の値が報告されている（環境工学のための化学 基礎編）。

錯体生成反応式	錯体生成定数の常用対数値
$Zn + OH^- \rightleftharpoons ZnOH^-$	5.04
$Zn + 2OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_2$	8.34
$Zn + 3OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_3^-$	13.83
$Zn + 4OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}$	18.16

$$\frac{[Zn(OH)^+]}{[Zn][OH^-]} = 10^{5.04} \qquad \dots \textcircled{1}$$

$$\frac{[Zn(OH)_2]}{[Zn][OH^-]^2} = 10^{8.34} \qquad \dots \textcircled{2}$$

$$\frac{[Zn(OH)_3^-]}{[Zn][OH^-]^3} = 10^{13.83} \qquad \dots \textcircled{3}$$

$$\frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{[Zn][OH^-]^4} = 10^{18.16} \qquad \dots \textcircled{4}$$

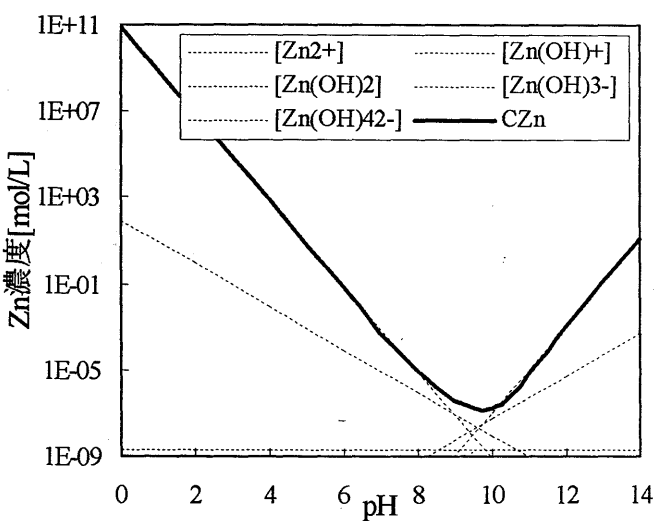
Zn(OH)<sub>2</sub>の溶解度積より  
 $[Zn^{2+}][OH^-]^2 = 8.0 \times 10^{-18}$  (←環境工学のための化学 基礎編) ……⑤

さらに  $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$  より  $\therefore \log[OH^-] = pH - 14$  ……⑥

以上を整理して、対数表示すると

$$\begin{aligned} \log[Zn^{2+}] &= -2pH + 10.9 \\ \log[Zn(OH)^+] &= -pH + 1.94 \\ \log[Zn(OH)_2^0] &= 8.76 \\ \log[Zn(OH)_3^-] &= pH - 17.27 \\ \log[Zn(OH)_4^{2-}] &= 2pH - 26.94 \end{aligned}$$

となる（右図）。



付録2 イオン強度とL/Sの関係に関する試算

飛灰中の可溶性塩類含有量

	S-1	S-2	S-3	F-1	F-2	F-3
Ca	207000	366400	131000	333300	166000	155700
Cl	94000	76200	71000	85800	66500	37900
Na	28550	23440	38140	19100	32120	23300
K	37470	32600	42800	22180	28500	20850

溶媒量 L/S 試料量 原子量 価数

mL	mL/g	(kg)	g/mol	—
1000	10	0.1	24.3	2
1000	10	0.1	35.5	1
1000	10	0.1	23	1
1000	10	0.1	39.1	1

1000	20	0.05	24.3	2
1000	20	0.05	35.5	1
1000	20	0.05	23	1
1000	20	0.05	39.1	1

1000	100	0.01	24.3	2
1000	100	0.01	35.5	1
1000	100	0.01	23	1
1000	100	0.01	39.1	1

L/S=10での溶出濃度 (mg/L)

Ca	4140	7328	2620	6666	3320	3114
Cl	9400	7620	7100	8580	6650	3790
Na	2855	2344	3814	1910	3212	2330
K	3747	3260	4280	2218	2850	2085

L/S=20での溶出濃度 (mg/L)

Ca	2070	3664	1310	3333	1660	1557
Cl	4700	3810	3550	4290	3325	1895
Na	1427.5	1172	1907	955	1606	1165
K	1873.5	1630	2140	1109	1425	1042.5

L/S=100での溶出濃度 (mg/L)

Ca	414	732.8	262	666.6	332	311.4
Cl	940	762	710	858	665	379
Na	285.5	234.4	381.4	191	321.2	233
K	374.7	326	428	221.8	285	208.5

L/S=10での溶出濃度 (mol/L)

Ca	0.170	0.302	0.108	0.274	0.137	0.128
Cl	0.265	0.215	0.200	0.242	0.187	0.107
Na	0.124	0.102	0.166	0.083	0.140	0.101
K	0.096	0.083	0.109	0.057	0.073	0.053

L/S=20での溶出濃度 (mol/L)

Ca	0.085	0.151	0.054	0.137	0.068	0.064
Cl	0.132	0.107	0.100	0.121	0.094	0.053
Na	0.062	0.051	0.083	0.042	0.070	0.051
K	0.048	0.042	0.055	0.028	0.036	0.027

L/S=100での溶出濃度 (mol/L)

Ca	0.017	0.030	0.011	0.027	0.014	0.013
Cl	0.026	0.021	0.020	0.024	0.019	0.011
Na	0.012	0.010	0.017	0.008	0.014	0.010
K	0.010	0.008	0.011	0.006	0.007	0.005

イオン強度						
Ca	0.341	0.603	0.216	0.549	0.273	0.256
Cl	0.132	0.107	0.100	0.121	0.094	0.053
Na	0.062	0.051	0.083	0.042	0.070	0.051
K	0.048	0.042	0.055	0.028	0.036	0.027
Σ	0.583	0.803	0.453	0.739	0.473	0.387
Ca	0.170	0.302	0.108	0.274	0.137	0.128
Cl	0.066	0.054	0.050	0.060	0.047	0.027
Na	0.031	0.025	0.041	0.021	0.035	0.025
K	0.024	0.021	0.027	0.014	0.018	0.013
Σ	0.292	0.402	0.227	0.370	0.237	0.193
Ca	0.034	0.060	0.022	0.055	0.027	0.026
Cl	0.013	0.011	0.010	0.012	0.009	0.005
Na	0.006	0.005	0.008	0.004	0.007	0.005
K	0.005	0.004	0.005	0.003	0.004	0.003
Σ	0.058	0.080	0.045	0.074	0.047	0.039

$\gamma_{Pb}$	0.0297	0.0161	0.045	0.0191	0.0421	0.057
$\gamma_{OH}$	0.4151	0.3564	0.4606	0.3716	0.453	0.4886
$(\gamma_{Pb})(\gamma_{OH})^2$	0.0051	0.002	0.0096	0.0026	0.0086	0.0136
$1/(\gamma_{Pb})(\gamma_{OH})^2$	195	488	105	380	116	73

$\gamma_{Pb}$	0.0832	0.054	0.1117	0.0608	0.1065	0.1319
$\gamma_{OH}$	0.5371	0.4821	0.5781	0.4966	0.5712	0.6026
$(\gamma_{Pb})(\gamma_{OH})^2$	0.024	0.0126	0.0373	0.015	0.0347	0.0479
$1/(\gamma_{Pb})(\gamma_{OH})^2$	42	80	27	67	29	21

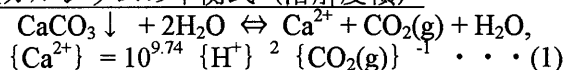
$\gamma_{Pb}$	0.3289	0.2712	0.3751	0.2859	0.3672	0.4042
$\gamma_{OH}$	0.7573	0.7216	0.7826	0.7312	0.7785	0.7973
$(\gamma_{Pb})(\gamma_{OH})^2$	0.1886	0.1412	0.2298	0.1528	0.2225	0.2569
$1/(\gamma_{Pb})(\gamma_{OH})^2$	5.3	7.1	4.4	6.5	4.5	3.9

36.8	68.9	24.0	58.1	25.8	18.9
195	488	105	380	116	73
42	80	27	67	29	21
5.3	7.1	4.4	6.5	4.5	3.9

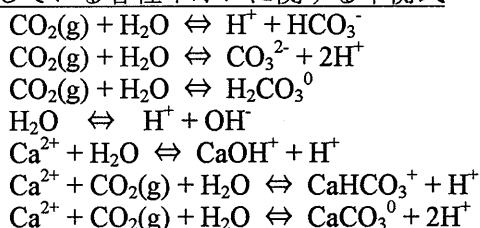
付録3 水酸化カルシウム (Ca(OH)<sub>2</sub>) 溶液の CO<sub>2</sub> による中和時の pH について

(炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>) の沈殿が生じる場合)

炭酸カルシウムの平衡式 (溶解度積)



溶解している各種イオンに関する平衡式



$$\{\text{HCO}_3^-\} = 10^{-7.82} \{\text{CO}_2(\text{g})\} \{\text{H}^+\}^{-1} \cdots (2)$$

$$\{\text{CO}_3^{2-}\} = 10^{-18.15} \{\text{CO}_2(\text{g})\} \{\text{H}^+\}^{-2} \cdots (3)$$

$$\{\text{H}_2\text{CO}_3^0\} = 10^{-1.46} \{\text{CO}_2(\text{g})\} \cdots (4)$$

$$\{\text{OH}^-\} = 10^{-14} \{\text{H}^+\}^{-1} \cdots (5)$$

$$\{\text{CaOH}^+\} = 10^{-12.70} \{\text{Ca}^{2+}\} \{\text{H}^+\}^{-1} \cdots (6)$$

$$\{\text{CaHCO}_3^+\} = 10^{-6.70} \{\text{Ca}^{2+}\} \{\text{CO}_2(\text{g})\} \{\text{H}^+\}^{-1} \cdots (7)$$

$$\{\text{CaCO}_3^0\} = 10^{-15.01} \{\text{Ca}^{2+}\} \{\text{CO}_2(\text{g})\} \{\text{H}^+\}^{-2} \cdots (8)$$

プロトンの収支式

水酸化カルシウム溶液の濃度を a mol/L とする。

$$\{\text{CaOH}^+\} + \{\text{CaHCO}_3^+\} + 2\{\text{CaCO}_3^0\} + 2\{\text{CO}_3^{2-}\} + \{\text{HCO}_3^-\} + \{\text{OH}^-\} + 2\text{CaCO}_3 \downarrow$$

$$= 2a + \{\text{H}^+\} \cdots (9)$$

(9)に(2)、(3)、(5)、(6)、(7)、(8)を代入し、さらに(1)を代入し整理すると、

$$(10^{-2.96} \{\text{CO}_2(\text{g})\}^{-1} + 10^{3.04} - 1) \{\text{H}^+\} + (10^{-7.82} \{\text{CO}_2(\text{g})\} + 10^{-14}) \{\text{H}^+\}^{-1} +$$

$$2 \cdot 10^{-18.15} \{\text{CO}_2(\text{g})\} \{\text{H}^+\}^{-2} + 2(10^{-5.27} - a) = -2\text{CaCO}_3 \downarrow \cdots (10)$$

カルシウムの収支式

$$\{\text{Ca}^{2+}\} + \{\text{CaOH}^+\} + \{\text{CaHCO}_3^+\} + \{\text{CaCO}_3^0\} + \text{CaCO}_3 \downarrow = a \cdots (11)$$

(11)に(6)、(7)、(8)を代入しさらに(1)を代入し整理すると、

$$2 \cdot 10^{9.74} \{\text{CO}_2(\text{g})\}^{-1} \{\text{H}^+\}^2 + 2 \cdot (10^{-2.96} \{\text{CO}_2(\text{g})\}^{-1} + 10^{3.04}) \{\text{H}^+\} + 2(10^{-5.27} - a) =$$

$$-2\text{CaCO}_3 \downarrow \cdots (12)$$

ここで、(10)=(12)より、以下の式が得られる。

$$2 \cdot 10^{9.74} \{\text{CO}_2(\text{g})\}^{-1} \{\text{H}^+\}^2 + (10^{-2.96} \{\text{CO}_2(\text{g})\}^{-1} + 10^{3.04} + 1) \{\text{H}^+\}$$

$$- (10^{-7.82} \{\text{CO}_2(\text{g})\} + 10^{-14}) \{\text{H}^+\}^{-1} - 2 \cdot 10^{-18.15} \{\text{CO}_2(\text{g})\} \{\text{H}^+\}^{-2} = 0 \cdots (13)$$

簡単のため活量係数を 1 とし、圧力(atm)と濃度(mol/L)で(13)式を記述すると、

$$2 \cdot 10^{9.74} \text{CO}_2(\text{g})^{-1} [\text{H}^+]^2 + (10^{-2.96} \text{CO}_2(\text{g})^{-1} + 10^{3.04} + 1) [\text{H}^+]$$

$$- (10^{-7.82} \text{CO}_2(\text{g}) + 10^{-14}) [\text{H}^+]^{-1} - 2 \cdot 10^{-18.15} \text{CO}_2(\text{g}) [\text{H}^+]^{-2} = 0 \cdots (14)$$

CO<sub>2</sub>(g)を 0.0003 atm とし、表計算ソフトを用い、(14)式中の [H<sup>+</sup>] に 10<sup>0</sup> から 10<sup>-14</sup> (pH 0 から pH 14) までの任意の値を代入した場合に、(14)が成り立つ [H<sup>+</sup>] を求めると、それぞれ [H<sup>+</sup>] = 10<sup>-8.30</sup> となる。よって、CO<sub>2</sub>(g)が 0.0003 atm の時の pH は 8.30 となる。